

# MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】  
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUING COUNTRY]  
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】  
公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]  
Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】  
特開平 9-209134

(11)[KOKAI NUMBER]  
Unexamined Japanese Patent Heisei 9-209134

(43)【公開日】  
平成9年(1997)8月12日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]  
August 12, Heisei 9 (1997. 8.12)

(54)【発明の名称】  
ターゲットおよびその製造方法

(54)[TITLE OF THE INVENTION]  
A target and its manufacturing method

(51)【国際特許分類第6版】  
C23C 14/34  
C04B 35/495  
C23C 14/08

(51)[IPC INT. CL. 6]  
C23C 14/34  
C04B 35/495  
C23C 14/08

H01B 13/00 503

H01B 13/00 503

【FI】  
C23C 14/34 A  
14/08 K  
H01B 13/00 503 B  
  
C04B 35/00 J

【FI】  
C23C 14/34 A  
14/08 K  
H01B 13/00 503 B  
  
C04B 35/00 J

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 9

[NUMBER OF CLAIMS] 9

【出願形態】 OL

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 13

[NUMBER OF PAGES] 13

(21)【出願番号】

特願平 8-15028

(21)[APPLICATION NUMBER]

Japanese Patent Application Heisei 8-15028

(22)【出願日】

平成8年(1996)1月31日

(22)[DATE OF FILING]

January 31, Heisei 8 (1996. 1.31)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

000183646

[ID CODE]

000183646

【氏名又は名称】

出光興産株式会社

[NAME OR APPELLATION]

Idemitsu Kosan K.K.

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内3丁目1  
番1号

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

笈井 重和

[NAME OR APPELLATION]

Tomai Shigekazu

【住所又は居所】

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
出光興産株式会社内

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

海上 暁

[NAME OR APPELLATION]

Umigami Akira

## 【住所又は居所】

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地  
出光興産株式会社内

## [ADDRESS OR DOMICILE]

## (74)【代理人】

## (74)[AGENT]

## 【弁理士】

## [PATENT ATTORNEY]

## 【氏名又は名称】

中村 静男 (外2名)

## [NAME OR APPELLATION]

Nakamura Shizuo (and 2 others)

## (57)【要約】

## (57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

## 【課題】

高電気抵抗の透明導電膜を直流スパッタリング法によって製膜する際に使用されている従来の組成の酸化物焼結体からなるターゲットでは、成膜時に異常放電が誘発され易く、かつ、ターゲットの割れが起こり易いことから、安定した製膜を行うことが困難である。

## [SUBJECT OF THE INVENTION]

With the target which is made up of an oxide sintered compact of a composition of the past currently used when film-making the transparent electrically conductive film of a high electrical resistance by the direct flowing sputtering method

It is difficult to perform stable filming from abnormal discharge which is easy to induce at the time of film-forming, and the crack of a target happening easily.

## 【解決手段】

インジウム(In)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前

## [PROBLEM TO BE SOLVED]

Let an indium (In), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount

記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In + 全金属原子)が2.0~40 at%、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である酸化物焼結体をターゲットとして用いる。

of the metallic element chosen from said group is 2.0 to 40 at%, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}).\text{cm}$  or less.

It uses an oxide sintered compact having the above as a target.

#### 【特許請求の範囲】

#### [CLAIMS]

##### 【請求項1】

インジウム(In)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In + 全金属原子)が2.0~40at%である酸化物焼結体からなり、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とするターゲット。

##### [CLAIM 1]

A target, in which let an indium (In), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of the metallic element chosen from said group is made up of an oxide sintered compact which is 2.0 to 40 at%, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}).\text{cm}$  or less.

##### 【請求項2】

インジウム(In)および錫(Sn)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記インジウム(I

##### [CLAIM 2]

A target, in which let an indium (In) and a tin (Sn), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio  $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{all metal atom})$  of said indium (In) is 60 to 95 at%, atomic-ratio

n)の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{全金属原子})$ が60～95at%、前記錫(Sn)の原子比 $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{全金属原子})$ が2.8～20at%、前記インジウム(In)と前記錫(Sn)との含量の原子比 $(\text{In}+\text{Sn})/(\text{In}+\text{Sn}+\text{全金属原子})$ が62.8～98at%、前記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/ $(\text{In}+\text{Sn}+\text{全金属原子})$ が2.0～37.2at%である酸化物焼結体からなり、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とするターゲット。

### 【請求項3】

インジウム(In)酸化物と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物との混合酸化物を得る原料調製工程と、前記原料調製工程で得られた混合酸化物を成形する成形工程と、前記成形工程で得られた成形物を焼結する焼結工程とを含み、インジウム(In)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択さ

$\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{all metal atom})$  of said tin (Sn) is 2.8 to 20 at%, atomic-ratio  $(\text{In}+\text{Sn})/(\text{In}+\text{Sn}+\text{all metal atom})$  of the total amount of said indium (In) and said tin (Sn) is 62.8 to 98 at%, atomic-ratio (all metal atoms)/ $(\text{In}+\text{Sn}+\text{all metal atom})$  of the total amount of the metallic element chosen from said group is 2.0 to 37.2 at%.

It is made up of an oxide sintered compact of the above, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less.

### 【CLAIM 3】

A manufacturing method of the target, in which the raw-material manufacture process which obtains the mixed oxide of an indium (In) oxide and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), And

The formation process which forms the mixed oxide obtained in said raw-material manufacture process, And

The sintering process which sinters the molding acquired by said formation process, it includes the above-mentioned processes.

Let an indium (In), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi),

れた少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+全金属原子)が2.0~40at%で、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である酸化物焼結体からなるターゲットを得ることを特徴とするターゲットの製造方法。

and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of the metallic element chosen from said group is 2.0 to 40 at%, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}).\text{cm}$  or less.

It obtains the target which is made up of an oxide sintered compact of the above.

#### 【請求項4】

インジウム(In)酸化物および錫(Sn)酸化物と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物との混合酸化物を得る原料調製工程と、前記原料調製工程で得られた混合酸化物を成形する成形工程と、前記成形工程で得られた成形物を焼結する焼結工程とを含み、インジウム(In)および錫(Sn)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記インジウム(In)の原子比In/(In+Sn+全金属原子)が60~95at%、前記錫(S

#### [CLAIM 4]

A manufacturing method of the target, in which the raw-material manufacture process which obtains the mixed oxide of an indium (In) oxide and a tin (Sn) oxide, and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), the formation process which forms the mixed oxide obtained in said raw-material manufacture process, the sintering process which sinters the molding acquired by said formation process; It includes the above-mentioned.

Let an indium (In) and a tin (Sn), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio  $\text{In}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{all metal atom})$  of said indium (In) is 60 to 95 at%, atomic-ratio  $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}+\text{all metal atom})$  of said tin (Sn) is 2.8 to 20 at%, atomic-ratio  $(\text{In}+\text{Sn})/(\text{In}+\text{Sn}+\text{all metal atom})$  of

n)の原子比 $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が2.8～20at%、前記インジウム(In)と前記錫(Sn)との含量の原子比 $(\text{In} + \text{Sn}) / (\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が62.8～98at%、前記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子) $/ (\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が2.0～37.2at%で、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である酸化物焼結体からなるターゲットを得ることを特徴とするターゲットの製造方法。

the total amount of said indium (In) and said tin (Sn) is 62.8 to 98 at%, atomic-ratio (all metal atoms) $/ (\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of the total amount of the metallic element chosen from said group is 2.0 to 37.2 at%, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less.

It obtains the target which is made up of an oxide sintered compact of the above.

#### 【請求項5】

原料調製工程において、純度が99%以上である素原料を用いて混合酸化物を得る、請求項3または請求項4に記載の方法。

#### 【CLAIM 5】

In a raw-material manufacture process, it obtains a mixed oxide using a base raw material whose purity is 99 % or more.

The method of Claim 3 or Claim 4.

#### 【請求項6】

原料調製工程において、所定の原料組成物を仮焼して仮焼物を得た後に該仮焼物を粉砕して粉末状の混合酸化物を得る仮焼・粉砕処理および／または所定の原料組成物を造粒して粒状の混合酸化物を得る造粒処理を行う、請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の方法。

#### 【CLAIM 6】

In a raw-material manufacture process, after carrying out the calcination of the fixed raw-material composition and obtaining a calcination thing, it performs the granulation which granulates the calcination and the pulverization treatment, and/or the fixed raw-material composition which pulverize this calcination thing and obtain a powder-form mixed oxide, and obtains a grain shape mixed oxide.

Method of any one of Claim 3- Claim 5.

#### 【請求項7】

焼結工程での焼結温度が1200～1600℃である、請求項3～請

#### 【CLAIM 7】

The sintering temperature in a sintering process is 1200 - 1600 degrees C.

求項6のいずれか1項に記載の方法。 Method of any one of Claim 3- Claim 6.

**【請求項8】**

焼結工程で得た焼結体をアニーリングするアニーリング工程を含む、請求項3～請求項7のいずれか1項に記載の方法。

**[CLAIM 8]**

The annealing process which carries out the annealing of the sintered compact obtained in the sintering process is included.

Method of any one of Claim 3- Claim 7.

**【請求項9】**

アニーリング工程でのアニーリング温度が200～1000℃である、請求項8に記載の方法。

**[CLAIM 9]**

The method of Claim 8 that the annealing temperature in an annealing process is 200 - 1000 degrees C.

**【発明の詳細な説明】****[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明は、スパッタリング法によって透明導電膜を製膜する際に使用されるスパッタリングターゲット（以下、単に「ターゲット」という。）およびその製造方法に係り、特に、酸化物焼結体からなるターゲットおよびその製造方法に関する。

**[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]**

This invention relates to the sputtering target (only henceforth a "target") used when film-making a transparent electrically conductive film by the sputtering method, and its manufacturing method.

Specifically, it is related with the target which is made up of an oxide sintered compact, and its manufacturing method.

**【0002】****[0002]****【従来の技術】**

近年、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、電子手帳等のコンピュータ本体（主記憶装置）へ

**[PRIOR ART]**

It is a touch panel (a touch screen is included.) as an input device for performing the data entry to main bodies of a computer (main memory



のデータ入力を行うための入力装置として、タッチパネル(タッチスクリーンを含む。以下同じ。)、タブレット、デジタイザ等の座標入力装置が使用されてる。

unit), such as a personal computer, a word processor, and an electronic notebook, in recent years.

The following is same.

)

Coordinate input devices, such as a tablet and a digitizer, are used.

#### [0003]

この座標入力装置には種々の原理のものがあるが、例えばアナログ式といわれる方式のタッチパネルでは、透明基材とこの透明基材上に平膜状に形成された透明電極膜(抵抗膜)とを備えた透明電極基板が2枚、前記の透明電極膜同士が対向するようにしてスペーサ等によって所定間隔に保たれつつ配置されており、2枚の透明電極基板のうちの一方が入力面側に位置している。そして、入力面側に位置している透明電極基板の外部から荷重が加えられて透明電極膜同士が導通したときに、一方の透明電極膜における所定の端部から前記の導通が生じた箇所を経て他方の透明電極膜における所定の端部へ電流が流れるように回路が組まれている。この回路における電気抵抗値は、前記の導通が生じた箇所、すなわち前記の荷重が加えられた箇所の位置座標に応じて変化する。ことから、この電気抵抗値の変化に基づいて、前記の荷重が加えられた箇所の位置座標が座標

#### [0003]

There is a thing of various principle in this coordinate input device.

For example, it arranges by the touch panel of the system called analog type, the transparent-electrode base plate equipped with the transparent-electrode film (resistance film) formed like flat-film on a transparent base and this transparent base being maintained at a fixed intervals by the spacer etc., as two sheets and the above-mentioned transparent-electrode films oppose, one side of the two transparent-electrode base plates is positioned in the input screen side.

And when a load is added from the exterior of the transparent-electrode base plate positioned in the input screen side and transparent-electrode films conduct, the circuit is constructed so that an electric current may flow into the fixed end part in the transparent-electrode film of another side passing through the place which above-mentioned conduction produced from the fixed end part in one transparent-electrode film. Since the electric-resistance value in this circuit varies according to the position coordinate of the location which above-mentioned conduction produced, i.e., the location where the

検出手段によって検出される。

above-mentioned load was added, based on change of this electric-resistance value, the position coordinate of the location where the above-mentioned load was added is detected by coordinate detection means.

【0004】

このため、アナログ式のタッチパネルに使用される透明電極膜については、他の方式による座標入力装置に使用される透明電極膜よりも高電気抵抗で、かつ、シート抵抗の均一性に優れていることが要求される。そして、入力精度の向上や低消費電力化に対する近年の要望の高まりに伴い、アナログ式のタッチパネルに用いる透明電極膜については、透明性に優れていることはもとより、シート抵抗が $800\Omega/\square \sim 10k\Omega/\square$ 程度と高電気抵抗であることが要求されるに至っている。

[0004]

For this reason, about the transparent-electrode film used for an analog-type touch panel, it is required that it should be a high electrical resistance and should excel the transparent-electrode film used for the coordinate input device by another system in the uniformity of sheet resistance.

And it follows on an improvement of input accuracy, or a rise of the request of the recent years with respect to a reduction in power consumption, about the transparent-electrode film which it uses for an analog-type touch panel, it has come to be required from the first excelling in transparency that sheet resistance should be a  $800(\text{Ohm})/(\text{SQUARE}) \sim 10k(\text{Ohm})/(\text{SQUARE})$  degree and a high electrical resistance.

【0005】

透明電極膜としては従来より物理的蒸着法によって形成されたITO膜が多用されているが、物理的蒸着法によって形成されたITO膜の比抵抗は一般に $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満となる。したがって、このようなITO膜を用いて例えばシート抵抗が $800\Omega/\square$ の透明電極膜を得るためには、当該ITO膜の膜厚を6nm程度と非常に薄くする必

[0005]

The ITO film conventionally formed of the physical vapor deposition as a transparent-electrode film is used abundantly. However, generally as for the specific resistance of the ITO film formed of the physical vapor deposition, under  $5 \times 10^{-4} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  become.

Therefore, in order for sheet resistance to obtain the transparent-electrode film of  $800(\text{Ohm})/(\text{SQUARE})$ , using such an ITO film, it is

要がある。しかしながら、このように極めて薄い薄膜は、島状構造の域を脱していない(『薄膜の基本技術』(東京大学出版会)第90～91頁参照)ため、実用に耐え得るものではない。このため、特にアナログ式のタッチパネルに使用する透明電極膜については、ITO膜に代わる新たな高電気抵抗膜の開発が望まれている。

**[0006]**

ITO膜よりも高電気抵抗の膜としては、酸化インジウムに酸化錫と共に酸化ケイ素および／または酸化アルミニウムを所定量ドーブした透明導電膜が知られている(特開平4-206403号公報参照)。この透明導電膜は、前記公報によれば、電子ビーム蒸着法、スパッタ蒸着法、イオンプレーティング法等によって作製することができ、均一性という点からはスパッタ蒸着法によって作製することが最も好ましい透明導電膜である。この透明導電膜は、シート抵抗、光透過性および耐環境性の点で、アナログ式のタッチパネルの透明電極膜として好適なものである。

**[0007]**

necessary to make film thickness of said ITO film very thin with about 6 nm.

However, since the such very thin film has not escaped from the region of the insular structure (refer to "basic technique of thin film" (University of Tokyo Press) Page 90-91), it cannot bear it practically.

For this reason, about the transparent-electrode film which it uses particularly for an analog-type touch panel, development of the new high-electrical-resistance film which replaces an ITO film is desired.

**[0006]**

As a film of a high electrical resistance, the transparent electrically conductive film which carried out predetermined-amount dope of a silicon oxide and/or the aluminum oxide with the tin oxide is known by indium oxide rather than the ITO film (refer to Unexamined-Japanese-Patent No. 4-206403). According to said gazette, this transparent electrically conductive film is a transparent electrically conductive film with most desirable being able to produce by the electron-beam vapor deposition method, the sputter vapor deposition method, the ion-plating method, etc., and producing by a sputter vapor deposition method from the point of view of a uniformity.

This transparent electrically conductive film is sheet resistance, a transparency, and an environment resistant point of view, and is suitable as a transparent-electrode film of an analog-type touch panel.

**[0007]**

**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記の公報に開示されている透明導電膜をスパッタリング法によって形成する場合に酸化物からなるターゲットを使用すると、酸化ケイ素および酸化アルミニウムが共に電気絶縁物であることから、当該ターゲットの体積抵抗率が高くなる。体積抵抗率が高いターゲットを用いて直流スパッタリングを行うと、製膜時に異常放電が誘発されることから、目的とする膜を再現性よく得ることが困難である。また、体積抵抗率が高いターゲットを用いると、当該ターゲットに割れが発生し易い。ターゲットの体積抵抗率が高いことに起因する異常放電の誘発は、高周波スパッタリング法によって製膜を行うことにより防ぐことが可能であるが、高周波スパッタリング法では直流スパッタリング法に比べて製膜速度が遅くなる。

**【0008】**

合金ターゲットを用いて反応性スパッタリングを行うことにより、直流スパッタリング法によっても製膜時における異常放電の誘発やターゲットの割れを防止しつつ目的とする透明導電膜を製膜することが可能である。しかしながら、合金ターゲットを用いた反応性スパッタリ

**[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

However, if the target which is made up of an oxide is used when forming the transparent electrically conductive film currently disclosed by the above-mentioned gazette by the sputtering method, since both a silicon oxide and the aluminum oxide are electrical insulators, the volume resistivity of said target will become higher.

If a volume resistivity performs a direct\_flow sputtering using a high target, since abnormal discharge is induced at the time of filming, it is difficult to obtain the film which it makes into the objective with sufficient reproducibility.

Moreover, if a volume resistivity uses a high target, it will be easy to generate a crack at said target.

When induction of the abnormal discharge resulting from the volume resistivity of a target being high performs filming by a high-frequency-sputtering method, it can protect, but by a high-frequency-sputtering method, filming speed becomes slow compared with the direct\_flow sputtering method.

**[0008]**

By performing a reactive sputtering using an alloy target, it can film-make the target transparent electrically conductive film, preventing the induction of abnormal discharge and the crack of a target at the time of filming also by the direct\_flow sputtering method.

However, since it is necessary to perform very precisely control of the oxygen amount which it

ング法では、通常のスパッタリング法や酸化物ターゲットを用いた反応性スパッタリング法と比較して成膜時に導入する酸素量の制御を極めて精密に行う必要があるため、目的とする透明導電膜を再現性よく得るための手法としては不適當である。

introduces compared with the usual sputtering method or the reactive-sputtering method using an oxide target at the time of film-forming by the reactive-sputtering method using an alloy target, as procedure for obtaining the target transparent electrically conductive film with sufficient reproducibility, it is unsuitable.

**[0009]**

本発明の目的は、シート抵抗が概ね $800\Omega/\square \sim 10k\Omega/\square$ である透明導電膜を直流スパッタリング法によって安定に製膜することが可能なターゲットおよびその製造方法を提供することにある。

**[0009]**

Objective of the invention is that sheet resistance provides the target which can film-make stably the transparent electrically conductive film which is  $800(\text{Ohm})/(\text{SQUARE})\sim 10k(\text{Ohm})/(\text{SQUARE})$  in general by the direct\_flowng sputtering method, and its manufacturing method.

**[0010]****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の組成および電気的特性を有する酸化物焼結体をターゲットとして用いることにより、直流スパッタリング法によってもシート抵抗が概ね $800\Omega/\square \sim 10k\Omega/\square$ である透明導電膜を安定に製膜することができることを見い出した。

**[0010]****[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

The present inventors did earnest examination, in order to attain the above-mentioned objective.

As a result, sheet resistance found out that it could film-make stably the transparent electrically conductive film which is  $800(\text{Ohm})/(\text{SQUARE})\sim 10k(\text{Ohm})/(\text{SQUARE})$  in general also by the direct\_flowng sputtering method by using as a target the oxide sintered compact which has a specific composition and a specific electrical property.

**[0011]**

本発明は上記の知見に基づいて完成されたものであり、本発明の

**[0011]**

This invention was perfected based on the above-mentioned findings.

ターゲットは、インジウム(In)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+全金属原子)が2.0~40at%である酸化物焼結体からなり、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを要旨とする(以下このターゲットを「ターゲットT1」という。)

The target of this invention makes a constituting element an indium (In), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O), atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of the metallic element chosen from said group is made up of an oxide sintered compact which is 2.0 to 40 at%, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less.

Let the above-mentioned be a summary (this target is called "target T1" below).

#### 【0012】

また、本発明の他のターゲットは、インジウム(In)および錫(Sn)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記インジウム(In)の原子比 $\text{In}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が60~95at%、前記錫(Sn)の原子比 $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が2.8~20at%、前記インジウム(In)と前記錫(Sn)との含量の原子比 $(\text{In} + \text{Sn})/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が62.8~98at%、前記群より選択された金

#### 【0012】

Moreover, the other target of this invention, let an indium (In) and a tin (Sn), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio  $\text{In}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of said indium (In) is 60 to 95 at%, atomic-ratio  $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of said tin (Sn) is 2.8 to 20 at%, atomic-ratio  $(\text{In} + \text{Sn})/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of the total amount of said indium (In) and said tin (Sn) is 62.8 to 98 at%, atomic-ratio (all metal atoms)/(In+Sn+ all metal atom) of the total amount of the metallic element chosen from said group is 2.0 to 37.2 at%.

It is made up of an oxide sintered compact as

属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+Sn+全金属原子)が2.0~37.2at%である酸化物焼結体からなり、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを要旨とする(以下このターゲットを「ターゲットT2」という。)

#### 【0013】

一方、本発明のターゲットの製造方法は、インジウム(In)酸化物と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物との混合酸化物を得る原料調製工程と、前記原料調製工程で得られた混合酸化物を成形する成形工程と、前記成形工程で得られた成形物を焼結する焼結工程とを含み、インジウム(In)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+全金属原子)が2.0~40at%で、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である酸化物

above, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less.

Let the above-mentioned be a summary (this target is called "target T2" below).

#### 【0013】

On the other hand, it is the manufacturing method of the target of this invention, the raw-material manufacture process which obtains the mixed oxide of an indium (In) oxide and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), the formation process which forms the mixed oxide obtained in said raw-material manufacture process, the sintering process which sinters the molding acquired by said formation process, it includes the above-mentioned, let an indium (In), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of the metallic element chosen from said group is 2.0 to 40 at%, volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less.

Let it be a summary to obtain the target which is made up of an oxide sintered compact as above

焼結体からなるターゲットを得ること (this method is called "method I" below).  
 とを要旨とする (以下この方法を「方法I」という。)

## 【0014】

また、本発明の他のターゲットの製造方法は、インジウム(In)酸化物および錫(Sn)酸化物と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物との混合酸化物を得る原料調製工程と、前記原料調製工程で得られた混合酸化物を成形する成形工程と、前記成形工程で得られた成形物を焼結する焼結工程とを含み、インジウム(In)および錫(Sn)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記インジウム(In)の原子比  $\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$  が60～95at%、前記錫(Sn)の原子比  $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$  が2.8～20at%、前記インジウム(In)と前記錫(Sn)との含量の原子比  $(\text{In} + \text{Sn}) / (\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$  が62.8～9

## 【0014】

Moreover, the manufacturing method of the other target of this invention, the raw-material manufacture process which obtains the mixed oxide of an indium (In) oxide and a tin (Sn) oxide, and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), the formation process which forms the mixed oxide obtained in said raw-material manufacture process, the sintering process which sinters the molding acquired by said formation process, it includes the above-mentioned.

Let an indium (In) and a tin (Sn), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio  $\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of said indium (In) is 60 to 95 at%, atomic-ratio  $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of said tin (Sn) is 2.8 to 20 at%, atomic-ratio  $(\text{In} + \text{Sn}) / (\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of the total amount of said indium (In) and said tin (Sn) is 62.8 to 98 at%, atomic-ratio (all metal atoms)  $/ (\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of the total amount of the metallic element chosen from said group is 2.0 to 37.2 at%, volume



8at%、前記群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+Sn+全金属原子)が2.0~37.2at%で、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である酸化物焼結体からなるターゲットを得ることを要旨とする(以下この方法を「方法 II」という。)

resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less.

Let it be a summary to obtain the target which is made up of an oxide sintered compact as above (this method is called "method II" below).

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。まず、本発明のターゲットT1について説明すると、このターゲットT1は、上述したようにインジウム(In)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記の群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+全金属原子)が2.0~40at%である酸化物焼結体からなる。

#### [0015]

##### [EMBODIMENT OF THE INVENTION]

Hereafter, it demonstrates Embodiment of this invention in detail.

First, when the target T1 of this invention is demonstrated, this target T1, as above-mentioned, let an indium (In), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of the metallic element chosen from the above-mentioned group is made up of an oxide sintered compact which is 2.0 to 40 at%.

#### 【0016】

ここで、酸化物焼結体において上記の群より選択された金属元素の総量の原子比を上述のように限定する理由は、この原子比が上記の範囲から外れると、当該酸化

#### [0016]

The reason which limits the atomic ratio of the total amount of the metallic element chosen from the above-mentioned group in the oxide sintered compact as mentioned above here, if this atomic ratio dislocates from the

物焼結体をターゲットとして用いたスパッタリング法によって得られる透明導電膜の比抵抗が $9.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満になり易くなるか、または、当該酸化物焼結体の体積抵抗率を $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることが困難になるからである。

#### 【0017】

得られる透明導電膜の比抵抗が $9.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、当該透明導電膜の膜厚を実用に耐え得る最小膜厚(約12nm)としてもそのシート抵抗が $800 \Omega / \square$ 未満となり、シート抵抗が $800 \Omega / \square$ 未満では入力精度が向上したアナログ式のタッチパネルを得るための高抵抗電極膜に要求される電気的特性を満足し得なくなる。また、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える酸化物焼結体では、当該酸化物焼結体をターゲットとして用いて直流スパッタリングを行なったときに異常放電が誘発される、ターゲットに割れが生じる等の不具合が発生し易くなる。なお、上述した原子比を表す式中の「全金属原子」とは、上記の群より選ばれた金属元素についての原子数(相対値)の総和を意味する(後述するターゲットT2、方法Iおよび方法IIにおいても同じ。)

above-mentioned range, the specific resistance of the transparent electrically conductive film obtained by the sputtering method using said oxide sintered compact as a target will become under  $9.6 \times 10^{-4} (\text{Ohm}).\text{cm}$  easily.

Or

It is because it becomes difficult to make the volume resistivity of said oxide sintered compact into  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}).\text{cm}$  or less.

#### 【0017】

If the specific resistances of the transparent electrically conductive film obtained are under  $9.6 \times 10^{-4} (\text{Ohm}).\text{cm}$ , under in  $800 (\text{Ohm})/(\text{SQUARE})$ , the sheet resistance becomes also as the minimum film thickness (about 12 nm) which can bear practically the film thickness of said transparent electrically conductive film, if sheet resistance is under  $800 (\text{Ohm})/(\text{SQUARE})$ , it may stop satisfying the electrical property demanded of the high resistant electrode film for obtaining the analog-type touch panel which input accuracy improved.

Moreover, when a volume resistivity performs a direct\_flow sputtering in the oxide sintered compact exceeding  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}).\text{cm}$ , using said oxide sintered compact as a target, it becomes easy to generate fault, like a crack arises at the target with which abnormal discharge is induced.

In addition, it means the sum total showing the atomic ratio mentioned above of the atomic number (relative value) about the metallic element as which "all metal atoms" was chosen from the above-mentioned group in the formula

(also in the target T2, Method I, and Method II of mentioning later, it is the same).

**【0018】**

上記の酸化物焼結体をターゲットとして用いた場合には、当該ターゲットの組成や製膜条件等を調整することによって、概ね $9.6 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内で、種々の比抵抗の透明導電膜を製膜することが可能である。したがって、酸化物焼結体の組成は、当該酸化物焼結体が後述する体積抵抗率についての条件を満たしさえすれば、目的とする透明導電膜の電気的特性に応じて適宜選択可能である。

**【0018】**

When the above-mentioned oxide sintered compact is used as a target, it can film-make the transparent electrically conductive film of a specific resistance various within the limits of  $9.6 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-1} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  in general by adjusting a composition, filming conditions, etc. of said target.

Therefore, if only it fulfills the conditions about a volume resistivity which said oxide sintered compact mentions later, according to the electrical property of the transparent electrically conductive film which it makes into the objective, it can choose a composition of an oxide sintered compact suitably.

**【0019】**

例えば、入力精度が向上したアナログ式のタッチパネルを得るためには、シート抵抗が概ね $800 \Omega / \square \sim 10 \text{k} \Omega / \square$ 、好ましくは $800 \sim 5000 \Omega / \square$ 、より好ましくは $1000 \sim 3000 \Omega / \square$ 、更に好ましくは $2000 \sim 3000 \Omega / \square$ で、比抵抗が $9.6 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $3 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは $6 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ である透明電極膜を得ることが望ましいので、このような透明電極膜(透明導電膜)が得られるよう、各成分のスputタ率や製膜条件等を勘案して、酸化物焼結体の組成を適宜

**【0019】**

For example, in order to obtain the analog-type touch panel which input accuracy improved, sheet resistance is  $800 (\text{ohm}) / (\text{SQUARE}) \sim 10 \text{k} (\text{ohm}) / (\text{SQUARE})$  in general, preferably it is  $800 \sim 5000 (\text{Ohm}) / (\text{SQUARE})$ , more preferably, it is  $1000 \sim 3000 (\text{Ohm}) / (\text{SQUARE})$ , and specific resistances are  $9.6 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-1} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$ , more preferably, they are  $3 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$ , since it is desirable to obtain the transparent-electrode film which are  $6 \times 10^{-3} \sim 9 \times 10^{-3} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  more preferably, it takes into consideration a sputtering yield, filming conditions, etc. of each component so that such a transparent-electrode film (transparent

調整する。また、電気抵抗の経時安定性の高い透明導電膜を得るうえからは、上記の酸化物焼結体における前記金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+全金属原子)を2.5~30at%とすることが好ましく、3.0~15at%とすることが特に好ましい。

**[0020]**

本発明では、上記の酸化物焼結体の体積抵抗率を前述のように $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に限定する。その理由は、酸化物焼結体の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、当該酸化物焼結体をターゲットとして用いて直流スパッタリングを行ったときに、異常放電が誘発されたりターゲットに割れが発生したりし易くなるからである。酸化物焼結体の体積抵抗率は $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが特に好ましい。

**[0021]**

酸化物焼結体の体積抵抗率を $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にするうえからは、純度が99%以上の素原料を用いて相対密度が80%以上である酸化物焼結体を得ることが好ましい。前記素原料の純度は99.9%以上であることがより好ましく、

electrically conductive film) may be obtained, it adjusts a composition of an oxide sintered compact suitably.

Moreover, from obtaining the high transparent electrically conductive film of the aging stability of an electric resistance, it is desirable to make atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of said metallic element in the above-mentioned oxide sintered compact into 2.5 to 30 at%, and it is especially preferable to consider it as 3.0 to 15 at%.

**[0020]**

In this invention, it limits the volume resistivity of the above-mentioned oxide sintered compact to  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less as mentioned above.

This is because abnormal discharge will be induced or it will become easy to generate a crack at a target, when a direct flowing sputtering is performed using said oxide sintered compact as a target if the volume resistivity of an oxide sintered compact exceeds  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$ .

As for the volume resistivity of an oxide sintered compact, it is desirable that they are  $2 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less, and it is especially preferable that they are  $1 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less.

**[0021]**

From making the volume resistivity of an oxide sintered compact into  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less, use a raw material base whose purity is 99 % or more, it is desirable that a relative density obtains the oxide sintered compact which is 80 % or more.

As for the purity of the above-mentioned matter

99.99%以上であることが更に好ましい。また、酸化物焼結体の相対密度は90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが更に好ましい。焼結後の酸化物焼結体の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、焼結後に真空中または還元雰囲気中でアニーリング処理を行って前記の酸化物焼結体を還元することにより、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の酸化物焼結体を得ることができる。

**【0022】**

なお、酸化物焼結体の相対密度を80%以上にするには、十分な製膜速度を確保するうえからも、また、光透過性の高い透明導電膜を得るうえからも好適である。ここに相対密度とは、酸化物の組成から計算した理論密度に対する焼結体の実際の密度を面分率で示したものである(後述するターゲットT2においても同じ。)

**【0023】**

前述した組成および上述した体積抵抗率を有する酸化物焼結体からなる本発明のターゲットT1は、当該ターゲットT1の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるこ

raw material, it is more preferable that it is 99.9 % or more, and it is still more desirable that it is 99.99 % or more.

Moreover, as for the relative density of an oxide sintered compact, it is more preferable that it is 90 % or more, and it is still more desirable that it is 95 % or more.

When the volume resistivity of the oxide sintered compact after sintering exceeds  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$ , a volume resistivity can obtain the oxide sintered compact of  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less by performing annealing treatment in a vacuum or reducing environment, and reducing the above-mentioned oxide sintered compact after sintering.

**【0022】**

In addition, the thing for which it makes the relative density of an oxide sintered compact into 80 % or more, also from securing sufficient filming speed, moreover, it is suitable also from obtaining the high transparent electrically conductive film of a transparency.

A relative density shows the actual density of the sintered compact with respect to the theoretical density calculated from the composition of an oxide by a surface fraction here (also in the target T2 which it mentions later, it is the same).

**【0023】**

It does not happen that abnormal discharge is induced at the time of filming, or a crack occurs at a target, and the target T1 of this invention which is made up of an oxide sintered compact which has the volume resistivity which was

とから、直流スパッタリング法によって透明導電膜を製膜するためのターゲットとして用いた場合でも、製膜時に異常放電が誘発されたりターゲットに割れが発生したりすることが起こりにくく、安定した製膜が可能である。また、直流スパッタリング法以外のスパッタリング法、例えば高周波スパッタリング法等によって透明導電膜を製膜する場合でも、安定した製膜が可能である。

**[0024]**

本発明のターゲットT1を用いたスパッタリング法によって得られる膜は、インジウム(In)と、前述した群より選択された金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+全金属原子)が概ね2.2~40at%である酸化物膜である。この酸化物膜における可視光の透過率はその膜厚が200nmのときに概ね85%以上であるので、当該酸化物膜は、その膜厚を200nm以下にすることにより透明導電膜として好適に使用することが可能になる。

**[0025]**

そして、この透明導電膜の比抵抗は、酸素も含めてその組成を適宜調整することにより、換言すれば上記本発明のターゲットT1の組

mentioned above, and which was composed and mentioned above can perform stable filming, even when it uses as a target for film-making a transparent electrically conductive film by the direct\_flow sputtering method, since the volume resistivities of said target T1 were  $5 \times 10^{-2}$  (Ohm). cm or less.

Moreover, even when film-making a transparent electrically conductive film, the sputtering methods, for example, a high-frequency-sputtering method etc., other than the direct\_flow sputtering method etc., it can perform stable filming.

**[0024]**

The film obtained by the sputtering method using the target T1 of this invention makes a constituting element an indium (In), the metallic element chosen from the group mentioned above, and oxygen (O), atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of said metallic element is the oxide film which is 2.2 to 40 at% in general.

The visible light transmission in this oxide film is 85 % or more in general, when that film thickness is 200 nm, therefore, it becomes possible to use said oxide film suitably as a transparent electrically conductive film by setting the film thickness to 200 nm or less.

**[0025]**

And by adjusting that composition also including oxygen suitably, by adjusting suitably a composition and filming conditions of the target T1 of above-mentioned this invention in other

成および製膜条件を適宜調整することにより、膜厚が12nmのときに概ね $9.6 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、膜厚が200nmのときに概ね $1.6 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ とすることが可能であるので、その膜厚が12~200nmのときのシート抵抗を概ね $800 \Omega / \square \sim 10 \text{ k} \Omega / \square$ とすることが可能である。このように高い電気抵抗を有する透明導電膜は、入力精度が向上したアナログ式のタッチパネルを得るための透明電極膜として特に好適である他、電磁波シールド材等としても好適である。本発明のターゲットT1は種々の方法により製造することが可能であるが、後述する本発明の方法Iにより製造することが好ましい。

#### 【0026】

次に、本発明のターゲットT2について説明する。本発明のターゲットT2は、前述したようにインジウム(In)および錫(Sn)と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、前記インジウム(In)の原子比 $\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$

words, the specific resistance of this transparent electrically conductive film can be set in general to  $1.6 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-1} (\Omega) \cdot \text{cm}$ , when film thickness is 12 nm and  $9.6 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-2} (\Omega) \cdot \text{cm}$ , and film thickness are 200 nm in general, therefore, it can make sheet resistance at the time of 12 - 200 nm of the film thickness into  $800 (\Omega) / (\text{SQUARE}) \sim 10 \text{ k} (\Omega) / (\text{SQUARE})$  in general.

Thus, the transparent electrically conductive film which has a high electric resistance is especially suitable as a transparent-electrode film for obtaining the analog-type touch panel which input accuracy improved, and also suitable as an electromagnetic shielding material etc.

Although the target T1 of this invention can be manufactured with various methods, it is desirable to manufacture by the method I of this invention which it mentions later.

#### 【0026】

Next, it demonstrates the target T2 of this invention.

The target T2 of this invention, as mentioned above, let an indium (In) and a tin (Sn), at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), and oxygen (O) be constituting elements, atomic-ratio  $\text{In} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of said indium (In) is 60 to 95 at%, atomic-ratio  $\text{Sn} / (\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of said tin (Sn) is 2.8

子)が60~95at%、前記錫(Sn)の原子比Sn/(In+Sn+全金属原子)が2.8~20at%、前記インジウム(In)と前記錫(Sn)との合量の原子比(In+Sn)/(In+Sn+全金属原子)が62.8~98at%、前記の群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/(In+全金属原子)が2.0~37.2at%である酸化物焼結体からなる。

#### [0027]

ここで、酸化物焼結体におけるインジウム(In)の原子比、錫(Sn)の原子比、インジウム(In)と錫(Sn)との合量の原子比、および上記の群より選択された金属元素の総量の原子比をそれぞれ上述のように限定する理由は、これらの原子比が上記の範囲から外れると、当該酸化物焼結体をターゲットとして用いたスパッタリング法によって得られる透明導電膜の比抵抗が $9.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満になり易くなるか、または、当該酸化物焼結体の体積抵抗率を $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることが困難になるからである。

#### [0028]

上記の酸化物焼結体をターゲットとして用いた場合にも、当該ターゲットの組成や製膜条件等を調整することによって、概ね $9.6 \times 1$

to 20 at%, atomic-ratio (In+Sn)/(In+Sn+ all metal atom) of the total amount of said indium (In) and said tin (Sn) is 62.8 to 98 at%, atomic-ratio (all metal atoms)/(In+ all metal atom) of the total amount of the metallic element chosen from the above-mentioned group is made up of an oxide sintered compact which is 2.0 to 37.2 at%.

#### [0027]

Here, the atomic ratio of the indium (In) in an oxide sintered compact, the atomic ratio of a tin (Sn), the atomic ratio of the total amount of an indium (In) and a tin (Sn), and the atomic ratio of the total amount of the metallic element chosen from the above-mentioned group, it is each the reason which it limits as mentioned above, if these atomic ratios dislocate from the above-mentioned range, the specific resistance of the transparent electrically conductive film obtained by the sputtering method using said oxide sintered compact as a target will become under  $9.6 \times 10^{-4} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  easily.

Or

It is because it becomes difficult to make the volume resistivity of said oxide sintered compact into  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less.

#### [0028]

Also when the above-mentioned oxide sintered compact is used as a target, it can film-make the transparent electrically conductive film of a specific resistance various within the limits of



$0.4 \sim 2.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内で、種々の比抵抗の透明導電膜を製膜することが可能である。したがって、上記の酸化物焼結体の組成は、当該酸化物焼結体が後述する体積抵抗率についての条件を満たしさえすれば、ターゲットT1についての説明の中で述べたように、目的とする透明導電膜の電気的特性に応じて適宜選択可能である。電気抵抗の経時安定性の高い透明導電膜を得るうえからは、上記の酸化物焼結体におけるインジウム(In)の原子比 $\text{In}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ を60～95at%、錫(Sn)の原子比 $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ を2.8～20at%とすることが特に好ましい。

#### [0029]

本発明のターゲットT2は、組成的には上記の酸化物焼結体からなり、その体積抵抗率は、前述したターゲットT1におけると同じ理由から $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下に限定され、当該体積抵抗率は $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが特に好ましい。

#### [0030]

酸化物焼結体の体積抵抗率を $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にするうえからは、前述したターゲットT1におけ

$9.6 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-1} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  in general by adjusting a composition, filming conditions, etc. of said target.

Therefore, if only it fulfills the conditions about a volume resistivity which said oxide sintered compact mentions later, as stated in the explanation about a target T1, according to the electrical property of the transparent electrically conductive film which it makes into the objective, it can choose a composition of the above-mentioned oxide sintered compact suitably.

In obtaining the high transparent electrically conductive film of the aging stability of an electric resistance, it is especially preferable to make 60 to 95 at% and atomic-ratio  $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of a tin (Sn) into 2.8 to 20 at% for atomic-ratio  $\text{In}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of the indium (In) in the above-mentioned oxide sintered compact.

#### [0029]

The target T2 of this invention is made up of the above-mentioned oxide sintered compact in composition, also in the target T1 mentioned above, since it is the same, the volume resistivity is limited to  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less, as for said volume resistivity, it is desirable that they are  $2 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less, and it is especially preferable that they are  $1 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less.

#### [0030]

In making the volume resistivity of an oxide sintered compact into  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less, use a raw material base whose purity is 99 % or

ると同様に、純度が99%以上の素原料を用いて相対密度が80%以上である酸化物焼結体を得ることが好ましい。前記素原料の純度は99.9%以上であることがより好ましく、99.99%以上であることが更に好ましい。また、酸化物焼結体の相対密度は90%以上であることがより好ましく、95%以上であることが更に好ましい。焼結後の酸化物焼結体の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を超える場合には、前述したターゲットT1を得る場合と同様に、焼結後に真空中または還元雰囲気中でアニーリング処理を行って前記の酸化物焼結体を還元することにより、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の酸化物焼結体を得ることができる。なお、酸化物焼結体の相対密度を80%以上にすることは、十分な製膜速度を確保するうえからも、また、光透過性の高い透明導電膜を得るうえからも好適である。

**[0031]**

前述した組成および上述した体積抵抗率を有する酸化物焼結体からなる本発明のターゲットT2も、当該ターゲットT2の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることから、直流スパッタリング法によって透明導電膜を製膜するためのターゲットとして用いた場合で

more similarly in the target T1 mentioned above, it is desirable that a relative density obtains the oxide sintered compact which is 80 % or more.

As for the purity of the above-mentioned matter raw material, it is more preferable that it is 99.9 % or more, and it is still more desirable that it is 99.99 % or more.

Moreover, as for the relative density of an oxide sintered compact, it is more preferable that it is 90 % or more, and it is still more desirable that it is 95 % or more.

When the volume resistivity of the oxide sintered compact after sintering exceeds  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$ , a volume resistivity can obtain the oxide sintered compact of  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  or less by performing annealing treatment in a vacuum or reducing environment, and reducing the above-mentioned oxide sintered compact after sintering, like the case where the target T1 mentioned above is obtained.

In addition, it makes the relative density of an oxide sintered compact into 80 % or more, also in securing sufficient filming speed, moreover, it is suitable also in obtaining the high transparent electrically conductive film of a transparency.

**[0031]**

It does not happen that abnormal discharge is induced at the time of filming, or a crack occurs at a target, and the target T2 of this invention which is made up of an oxide sintered compact which has the volume resistivity which was mentioned above, and which was composed and mentioned above can also perform stable filming, even when it uses as a target for

も、製膜時に異常放電が誘発されたりターゲットに割れが発生したりすることが起こりにくく、安定した製膜が可能である。また、直流スパッタリング法以外のスパッタリング法、例えば高周波スパッタリング法等によって透明導電膜を製膜する場合でも、安定した製膜が可能である。

#### 【0032】

本発明のターゲットT2を用いたスパッタリング法によって得られる膜は、インジウム(In)および錫(Sn)と、前述した群より選択された金属元素と、酸素(O)とを構成元素とし、インジウム(In)の原子比 $\text{In}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が概ね60～95at%、錫(Sn)の原子比 $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が概ね2.5～20at%、インジウム(In)と錫(Sn)との含量の原子比 $(\text{In} + \text{Sn})/(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が概ね62.5～98.2at%、前記の群より選択された金属元素の総量の原子比(全金属原子)/ $(\text{In} + \text{Sn} + \text{全金属原子})$ が概ね1.8～37.5at%である酸化物膜である。この酸化物膜における可視光の透過率はその膜厚が200nmのときに概ね85%以上であるので、当該酸化物膜は、その膜厚を200nm以下にすることにより透明導電膜として好適に使用することが可能になる。

film-making a transparent electrically conductive film by the direct\_flow sputtering method, since the volume resistivities of said target T2 were  $5 \times 10^{-2}$  (Ohm).cm or less.

Moreover, even when film-making a transparent electrically conductive film, the sputtering methods, for example, a high-frequency-sputtering method etc., other than the direct\_flow sputtering method etc., it can perform stable filming.

#### 【0032】

The film obtained by the sputtering method using the target T2 of this invention makes a constituting element an indium (In) and a tin (Sn), the metallic element chosen from the group mentioned above, and oxygen (O), atomic-ratio  $\text{In}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of an indium (In) is 60 to 95 at% in general, atomic-ratio  $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of a tin (Sn) is 2.5 to 20 at% in general, atomic-ratio  $(\text{In} + \text{Sn})/(\text{In} + \text{Sn} + \text{all metal atom})$  of the total amount of an indium (In) and a tin (Sn) is 62.5 to 98.2 at% in general, atomic-ratio (all metal atoms)/ $(\text{In} + \text{all metal atom})$  of the total amount of the metallic element chosen from the above-mentioned group is the oxide film which is 1.8 to 37.5 at% in general.

The visible light transmission in this oxide film is 85 % or more in general, when that film thickness is 200 nm, therefore, it becomes possible to use said oxide film suitably as a transparent electrically conductive film by setting the film thickness to 200 nm or less.

## 【0033】

そして、この透明導電膜の比抵抗は、酸素も含めてその組成を適宜調整することにより、換言すれば上記本発明のターゲットT2の組成および製膜条件を適宜調整することにより、膜厚が12nmのときに概ね $9.6 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 、膜厚が200nmのときに概ね $1.6 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ とすることが可能であるので、その膜厚が12～200nmのときのシート抵抗を概ね $800 \Omega / \square \sim 10 \text{ k} \Omega / \square$ とすることが可能である。このように高い電気抵抗を有する透明導電膜は、入力精度が向上したアナログ式のタッチパネルを得るための透明電極膜として特に好適である他、電磁波シールド材等としても好適である。本発明のターゲットT2は種々の方法により製造することが可能であるが、後述する本発明の方法IIにより製造することが好ましい。

## 【0034】

次に、本発明の方法Iについて説明する。本発明の方法Iは、前述したように、インジウム(In)酸化物と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビス

## 【0033】

And by adjusting that composition also including oxygen suitably, by adjusting suitably a composition and filming conditions of the target T2 of above-mentioned this invention in other words, the specific resistances of this transparent electrically conductive film are  $9.6 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-2} (\Omega) \cdot \text{cm}$  in general, when film thickness is 12 nm, when film thickness is 200 nm, it can be referred to in general as  $1.6 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-1} (\Omega) \cdot \text{cm}$ , therefore, it can make sheet resistance at the time of 12 - 200 nm of the film thickness into  $800 (\Omega) / (\text{SQUARE}) \sim 10 \text{ k} (\Omega) / (\text{SQUARE})$  in general.

Thus, the transparent electrically conductive film which has a high electric resistance is especially suitable as a transparent-electrode film for obtaining the analog-type touch panel which input accuracy improved, and also suitable as an electromagnetic shielding material etc.

Although the target T2 of this invention can be manufactured with various methods, it is desirable to manufacture by the method II of this invention which it mentions later.

## 【0034】

Next, it demonstrates the method I of this invention.

The method I of this invention

The raw-material manufacture process which obtains the mixed oxide of an indium (In) oxide and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made

マス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物との混合酸化物を得る原料調製工程と、前記原料調製工程で得られた混合酸化物を成形する成形工程と、前記成形工程で得られた成形物を焼結する焼結工程とを含んでいる。以下、原料調製工程、成形工程および焼結工程の順で説明する。

**【0035】****(1) 原料調製工程**

この工程では、インジウム(In)酸化物と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物との混合酸化物を得る。この混合酸化物の平均粒径は、後述する造粒処理を行わない場合には0.01~10 $\mu$ mであることが好ましく、0.1~5 $\mu$ mであることがより好ましい。後述する造粒処理を行わない場合、混合酸化物の平均粒径が0.01 $\mu$ m未満では凝集が起こり易く、10 $\mu$ mを超えると混合性が低下し、また、緻密な焼結体を得ることが困難になる。

up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn) as mentioned above, the formation process which forms the mixed oxide obtained in said raw-material manufacture process, the sintering process which sinters the molding acquired by said formation process is included.

Hereafter, it demonstrates in order of a raw-material manufacture process, a formation process, and a sintering process.

**[0035]****(1) RAW-MATERIAL MANUFACTURE PROCESS**

In this process, it obtains the mixed oxide of an indium (In) oxide and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn).

When not performing the granulation which it mentions later, as for the average particle diameter of this mixed oxide, it is desirable that it is 0.01 to 10 micrometer, and it is more preferable that it is 0.1 to 5 micrometer.

When not performing the granulation which it mentions later, if the average particle diameter of a mixed oxide is a up to 0.01 micrometer, aggregation takes place easily, and if it exceeds 10 micrometer, a miscibility will fall, moreover, it becomes difficult to obtain a precise sintered compact.

## 【0036】

上記の混合酸化物を得るにあたっては、酸素を除いた各成分（インジウム（In）と上記の群より選択された金属元素）についての酸化物、塩化物、無機酸塩、水酸化物等を素原料として用いることができる。各素原料の純度は99%以上であることが好ましく、より好ましくは99.9%以上、特に好ましくは99.99%以上である。素原料の純度が99%未満では、緻密な酸化物焼結体を得ることが困難になったり、目的とする体積抵抗率を有する酸化物焼結体を得ることが困難になる。

## 【0037】

各成分の素原料として酸化物を用いる場合には、目的とする組成のターゲットT1が得られるように各酸化物（素原料）の粉末を所定量づつボールミル、ジェットミル、パールミル等の混合器に入れ、これらを粉砕・混合することにより目的とする混合酸化物を得ることができる。このとき、粉砕・混合の時間は1～100時間が好ましく、より好ましくは5～50時間、特に好ましくは10～50時間である。1時間未満では混合が不十分になり易く、100時間を超えると経済的でない。粉砕・混合時の温度について特別な制限はないが、室温が好ましい。

## 【0036】

In obtaining the above-mentioned mixed oxide, it can use the oxide about each component (metallic element chosen from the indium (In) and the above-mentioned group) except oxygen, a chloride, an inorganic acid salt, a hydroxide, etc. as a raw material base.

As for the purity of each raw material base, it is desirable that it is 99 % or more, more preferably, it is 99.9 % or more, most preferably, it is 99.99 % or more.

If the purity of a raw material base was 99 % less, it became difficult to obtain a precise oxide sintered compact.

It becomes difficult to obtain the oxide sintered compact which has the target volume resistivity.

## 【0037】

In the case where an oxide is used as a base of each component raw material, it puts the powder of each oxide (base raw material) into mixing vessels, such as a predetermined-amount [ every ] ball mill, a jet mill, and a pearl mill, so that the target T1 of the target composition may be obtained, it can obtain the target mixed oxide by pulverizing and mixing these.

As for the time of pulverization and mixing, at this time, 1 to 100 hours is desirable, more preferably, it is 5 to 50 hours, most preferably, it is 10 to 50 hours.

It is not economical, if it is less than 1 hour, and mixing becomes inadequate easily and exceeds 100 hours.

There is no limitation special about the temperature at the time of pulverization and

mixing.

However, room temperature is desirable.

**【0038】**

また、各成分の素原料として酸化物以外の物質を用いる場合には、目的とする組成のターゲットT1が得られるように前記の素原料を所定量づつボールミル、ジェットミル、パールミル等の混合器に入れて粉碎・混合して混合物を得た後に当該混合物を仮焼し、得られた仮焼物を前記の混合器等によって粉碎することにより目的とする混合酸化物を得ることができる。このときの仮焼温度および仮焼時間は素原料の種類にもよるが、概ね800～1600℃で1～100時間が好ましい。800℃未満または1時間未満では素原料の熱分解が不十分となり易く、1600℃を超えかまたは100時間を超えた場合には素原料が焼結して粒子の粗大化が起こり易くなる。より好ましい仮焼温度および仮焼時間は1000～1300℃で2～50時間である。

**【0039】**

上述した仮焼・粉碎処理は1回でもよいし、仮焼物を粉碎して得た混合酸化物について更に仮焼・粉碎を行うという操作を所望回数

**【0038】**

Moreover, when using matter other than an oxide as a base raw material of each component, it pays the above-mentioned base raw material to mixing vessels, such as a predetermined-amount every ball mill, a jet mill, and a pearl mill, and pulverization and after mixing and obtaining a blend, it carries out the calcination of said blend, so that the target T1 of the composition which it makes into the objective may be obtained, it can obtain the target mixed oxide by pulverizing the obtained calcination thing by the above-mentioned mixing vessel etc.

Although the calcination temperature and calcination time at this time are based also on the kind of base raw material, 1 to 100 hours is desirable at 800 - 1600 degrees C in general.

If it was less than 800 degrees C or less than 1 hour, when thermal decomposition of a base raw material becomes inadequate easily, and it exceeds 1600 degrees C or it exceeds 100 hours, a base raw material sinters and a coarsening of particles takes place easily.

More preferable calcination temperature and calcination time are 2 to 50 hours at 1000 - 1300 degrees C.

**【0039】**

As for the calcination and pulverization treatment mentioned above, at least 1 time is possible, it is good to perform a calcination/pulverization further about the mixed

行ってもよい。また、各成分の素原料として酸化物を用いて上述した仮焼・粉碎処理を行うことによって、目的とする混合酸化物を得てもよい。

**[0040]**

仮焼の対象物が一旦得た混合酸化物である場合や素原料としての酸化物である場合の仮焼温度および仮焼時間も概ね800～1600℃で1～100時間が好ましい。800℃未満または1時間未満では素原料の熱分解が不十分となり易く、1600℃を超えるかまたは100時間を越えた場合には素原料が焼結して粒子の粗大化が起こり易くなる。より好ましい仮焼温度および仮焼時間は1000～1300℃で2～50時間である。

**[0041]**

また、目的とする混合酸化物は、上述のようにして得た混合酸化物を造粒することによっても、あるいは各成分の素原料を造粒することによっても、調製することができる。この造粒は、スプレードライ法等の常法により行うことができる。造粒をスプレードライ法で行う場合には、前記の混合酸化物もしくは素原料についての水溶液また

oxide obtained by pulverizing a calcination thing the number-of-times line of desired.

Moreover, it is sufficient to obtain the target mixed oxide by performing the calcination and pulverization treatment mentioned above using an oxide as a base raw material of each component.

**[0040]**

Also as for the calcination temperature and calcination time in the case of being an oxide as the case where the object of a calcination is a once obtained mixed oxide, or a base raw material, 1 to 100 hours is desirable at 800 - 1600 degrees C in general.

If it was less than 800 degrees C or less than 1 hour, when thermal decomposition of a base raw material becomes inadequate easily, and it exceeds 1600 degrees C or it exceeds 100 hours, a base raw material sinters and a coarsening of particles takes place easily.

More preferable calcination temperature and calcination time are 2 to 50 hours at 1000 - 1300 degrees C.

**[0041]**

Moreover, it can prepare the target mixed oxide also granulating the mixed oxide obtained as mentioned above or by granulating the base raw material of each component.

It can perform this granulation by conventional methods, such as the spray-drying method.

When performing a granulation by the spray-drying method, it uses the solution which added binders, such as polyvinyl alcohol, to the aqueous solution about the above-mentioned



はアルコール溶液等にポリビニルアルコール等のバインダーを添加した溶液を用いる。造粒条件は溶液濃度、バインダーの添加量によっても異なるが、造粒物の平均粒径が1~100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは5~100  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは10~100  $\mu\text{m}$ になるように調節する。この造粒を行うことにより成形時の流動性や充填性を改善することが可能であるが、造粒物の平均粒径が100  $\mu\text{m}$ を超えると成形時の流動性や充填性が悪く、造粒の効果が無い。

**[0042]****(2) 成形工程**

この工程では、上記の原料調製工程で得た混合酸化物を、焼結に先立って所望形状に成形する。成形は金型成形、鋳込み成形、射出成形、加圧成形等により行うことができるが、相対密度の高い焼結体を得るうえからはCIP（冷間静水圧）、HIP（熱間静水圧）等の方法で加圧成形することが好ましい。成形体の形状はターゲットとして好適な各種形状とすることができる。また、成形助剤にポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリワックス、オレイン酸等を用いてもよい。成形圧力は10kg/cm<sup>2</sup> ~ 100t/cm<sup>2</sup> が好まし

mixed oxide or the above-mentioned base raw material, or the alcohol solution.

Granulation conditions change also with solution concentration and additional amounts of a binder.

The average particle diameter of 1 to 100 micrometer of a granulation substance, preferably it is 5 to 100 micrometer, it adjusts so that it may be set to 10 to 100 micrometer most preferably.

Although the fluidity of a molding time and filling property are improvable by performing this granulation, when the average particle diameter of a granulation substance exceeds 100 micrometer, the fluidity of a molding time and filling property are bad, and there is no effect of a granulation.

**[0042]****(2) FORMATION PROCESS**

In advance of sintering, it forms the mixed oxide obtained in the above-mentioned raw-material manufacture process in this process to a desired shape.

A moulding, a casting, injection moulding, compaction, etc. can perform forming.

However, in obtaining a sintered compact with a high relative density, it is desirable to form by pressure by method, such as CIP (cold-space hydrostatic pressure) and HIP (hot hydrostatic pressure).

It can make the shape of a compact into various shapes suitable as a target.

Moreover, it is sufficient to use the polyvinyl alcohol, the methylcellulose, a poly wax, an oleic acid, etc. for a forming assisting agent.

く、より好ましくは $100\text{kg}/\text{cm}^2$  ~  $100\text{t}/\text{cm}^2$  である。また成形時間は10分~10時間が好ましい。成形圧力が $10\text{kg}/\text{cm}^2$  未満である場合や成形時間が10分未満である場合には、相対密度の高い焼結体を得ることが困難になる。

**[0043]****(3)焼結工程**

この工程では、上記の成形工程で得た成形物を焼結して酸化物焼結体を得る。焼結方法としてはHIP焼結、ホットプレス焼結、常圧焼結等を適用することができるが、経済性の面からは常圧焼結が好ましい。焼結温度は $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $1250\sim 1550^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ である。 $1200^\circ\text{C}$ 未満では十分な相対密度を有する酸化物焼結体を得ることが困難なため、後述するアニーリングを施しても目的とする体積抵抗率を有する酸化物焼結を得ることが困難である。また、 $1600^\circ\text{C}$ を超えると組成のずれが生じ易くなる。焼結時間は焼結温度にもよるが、1~50時間が好ましく、より好ましくは2~30時間、特に好ましくは3~20時間である。1時間未満では焼結が十分に行われず、50時間を超えると経済的でない。焼結時の雰囲気は空気または還元雰囲気

$10\text{kg}/\text{cm}^2$  -  $100\text{t}/\text{cm}^2$  of a compacting pressure is desirable, more preferably, it is  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  -  $100\text{t}/\text{cm}^2$ .

Moreover, 10 minutes to 10 hours of a cycle time are desirable.

When the case where a compacting pressure is under  $10\text{kg}/\text{cm}^2$ , and a cycle time are less than 10 minutes, it becomes difficult to obtain a sintered compact with a high relative density.

**[0043]****(3) SINTERING PROCESS**

In this process, it sinters the molding acquired by the above-mentioned formation process, and obtains an oxide sintered compact.

As the sintering method, HIP sintering, hot-press sintering, normal-pressure sintering, etc. are applicable.

However, from the surface of economical efficiency, normal-pressure sintering is desirable.

As for sintering temperature,  $1200 - 1600$  degrees C is desirable, more preferably, it is  $1250 - 1550$  degrees C, more preferably, it is  $1300 - 1500$  degrees C.

Since it is difficult to obtain the oxide sintered compact which has sufficient relative density if it is less than  $1200$  degrees C, even if it performs the annealing which it mentions later, it is difficult to obtain oxide sintering which has the target volume resistivity.

Moreover, if it exceeds  $1600$  degrees C, it will become easy to produce a gap of a composition.

Although sintering time is based also on sintering temperature, 1 to 50 hours is

気である。還元雰囲気としては、 $H_2$ 、メタン、CO等の還元性ガス雰囲気、Ar、 $N_2$ 等の不活性ガス雰囲気が挙げられる。

desirable, more preferably, it is 2 to 30 hours, most preferably, it is 3 to 20 hours.

It is not economical, if it is less than 1 hour, and sintering is not fully performed but exceeds 50 hours.

The atmosphere at the time of sintering is air or reducing environment.

As reducing environment, inert-gas atmosphere, such as reducing gas atmosphere, such as  $H_2$ , methane, and CO, Ar, and  $N_2$ , is mentioned.

#### 【0044】

以上説明した原料調製工程、成形工程および焼結工程を経て得た酸化物焼結体の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えている場合には、以下に述べるアニーリング工程を行うことにより、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の酸化物焼結体を得ることができる。

#### 【0044】

When the volume resistivity of the oxide sintered compact obtained passing through the raw-material manufacture process demonstrated above, the formation process, and the sintering process is over  $5 \times 10^{-2}$  (Ohm).cm, a volume resistivity can obtain the oxide sintered compact of  $5 \times 10^{-2}$  (Ohm).cm or less by performing the annealing process which it describes below.

#### 【0045】

##### ・アニーリング工程

この工程では、上記の焼結工程で得られた酸化物焼結体の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えている場合に、当該酸化物焼結体を還元することによってその体積抵抗率を低下させて、目的とする体積抵抗率を有する酸化物焼結体を得る。アニーリングは、焼結炉、ホットプレス還元炉等の炉中で真空下または還元雰囲気下に行われる。還元雰囲気としては、

#### 【0045】

##### - ANNEALING PROCESS

In this process, when the volume resistivity of the oxide sintered compact obtained in the above-mentioned sintering process is over  $5 \times 10^{-2}$  (Ohm).cm, it reduces that volume resistivity by reducing said oxide sintered compact, it obtains the oxide sintered compact which has the target volume resistivity.

An annealing is carried out to a under vacuum or reducing environment in reactors, such as a sintering furnace and a hot-press reducing furnace.

H<sub>2</sub> , メタン, CO等の還元性ガス、Ar, N<sub>2</sub> 等の不活性ガスの雰囲気挙げられる。

As reducing environment, the atmosphere of inert gas, such as reducing gas, such as H<sub>2</sub>, methane, and CO, Ar, and N<sub>2</sub>, is mentioned.

**[0046]**

真空下にアニーリングを行う場合のアニーリング温度は200～1000℃が好ましく、より好ましくは200～700℃、更に好ましくは200～500℃である。200℃未満では十分な還元が行われず、1000℃を超えると焼結体中のインジウム酸化物あるいは亜鉛酸化物の昇華が起り、組成のずれを生じる。アニーリング時間は1～50時間が好ましく、より好ましくは2～30時間、更に好ましくは3～20時間である。1時間未満では十分な還元が行われず、50時間を超えると経済的でない。

**[0046]**

As for the annealing temperature in the case of performing an annealing to a under vacuum, 200 - 1000 degrees C is desirable, more preferably, it is 200 - 700 degrees C, more preferably, it is 200 - 500 degrees C.

If sufficient reduction is not performed if it is less than 200 degrees C, but it exceeds 1000 degrees C, a sublimation of the indium oxide in a sintered compact or a zincic-acid compound will take place, and it will produce a gap of a composition.

As for annealing time, 1 to 50 hours is desirable, more preferably, it is 2 to 30 hours, more preferably, it is 3 to 20 hours.

It is not economical if sufficient reduction is not performed if it is less than 1 hour, but it exceeds 50 hours.

**[0047]**

また、還元雰囲気下にアニーリングを行う場合のアニーリング温度は200～1000℃が好ましく、より好ましくは300～1000℃、更に好ましくは400～1000℃である。200℃未満では十分な還元が行われず、1000℃を超えると経済的でない。アニーリング時間は上記と同様に1～50時間が好ましく、より好ましくは2～30時間、更に好ましくは3～20時間である。上述のようにしてアニーリングした

**[0047]**

Moreover, as for the annealing temperature in the case of carrying out an annealing to reducing environment, 200 - 1000 degrees C is desirable, more preferably, it is 300 - 1000 degrees C, more preferably, it is 400 - 1000 degrees C.

It is not economical if sufficient reduction is not performed if it is less than 200 degrees C, but it exceeds 1000 degrees C.

As for annealing time, 1 to 50 hours is in the same manner to the above desirable, more preferably, it is 2 to 30 hours, more preferably, it

後の焼結体は、アニーリング前に比べてその色が黒色化する。

is 3 to 20 hours.

Compared with annealing before, the color blackens the sintered compact after carrying out an annealing as mentioned above.

**【0048】**

前述した原料調製工程、成形工程および焼結工程を行うことにより、または、前述した焼結工程まで行った後に必要に応じて上記のアニーリング工程を行うことにより、目的とする本発明のターゲットT1を得ることができる。このターゲットT1は、体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることから、直流スパッタリング法によって製膜を行う際のターゲットとして用いた場合にも異常放電が誘発されたり割れが生じたりしにくいものである。また、当該ターゲットT1は、シート抵抗が $800 \Omega / \square \sim 10\text{k} \Omega / \square$ の透明導電膜を直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法等のスパッタリング法によって安定して製膜することが可能なターゲットである。

**【0048】**

It can obtain the target T1 of this invention which it makes into the objective performing the raw-material manufacture process and formation process which were mentioned above, and a sintering process, or by performing the above-mentioned annealing process as required, after going to the sintering process mentioned above.

Since volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  or less, this target T1 is a thing which abnormal discharge is induced or a crack does not produce easily, also when it uses as a target at the time of performing filming by the direct\_flow sputtering method.

Moreover, said target T1 is a target at which sheet resistance can film-make the transparent electrically conductive film of  $800 (\Omega / \text{SQUARE}) \sim 10\text{k} (\Omega / \text{SQUARE})$  with stability by the sputtering methods, such as the direct\_flow sputtering method and a high-frequency-sputtering method.

**【0049】**

次に、本発明の方法 II について説明する。本発明の方法 II は、前述したように、インジウム(In)酸化物および錫(Sn)酸化物と、チタン(Ti)、イリジウム(Ir)、イットリウム(Y)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、タンタル

**【0049】**

Next, it demonstrates the method II of this invention.

The method II of this invention, it mentioned above, the raw-material manufacture process which obtains the mixed oxide of an indium (In) oxide and a tin (Sn) oxide, and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from

(Ta), コバルト(Co), ビスマス(Bi) およびマンガン(Mn)からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物との混合酸化物を得る原料調製工程と、前記原料調製工程で得られた混合酸化物を成形する成形工程と、前記成形工程で得られた成形物を焼結する焼結工程とを含んでいる。

**[0050]**

方法 II は、原料調製工程で得る混合酸化物が、インジウム(In)酸化物と上記の群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物と他に錫(Sn)酸化物を含んでいる点で前述した方法Iと異なるが、この点を除けば、原料調製工程、成形工程および焼結工程はそれぞれ前述した方法Iと同様にして行われる。したがって、新たに加わった錫(Sn)酸化物についてのみにここでは詳しく説明し、原料調製工程における他の点ならびに成形工程、焼結工程および必要に応じて行うアニーリング工程の詳細については省略する。

**[0051]**

方法 II では、原料調製工程において上記の錫(Sn)酸化物を含んでいる混合酸化物を得るわけであるが、当該混合酸化物を得るにあたっては、インジウム(In)酸化物

the group which is made up of titanium (Ti), iridium (Ir), a yttrium (Y), chrome (Cr), the zirconium (Zr), the hafnium (Hf), a tantalum (Ta), cobalt (Co), bismuth (Bi), and manganese (Mn), the formation process which forms the mixed oxide obtained in said raw-material manufacture process, the sintering process which sinters the molding acquired by said formation process is included.

**[0050]**

Method II differs from the method I mentioned above in that the mixed oxide which it obtains in a raw-material manufacture process contains the tin (Sn) oxide other than an indium (In) oxide and the oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the above-mentioned group.

If this point of view is excluded, a raw-material manufacture process, a formation process, and a sintering process will each be performed like the method I mentioned above.

Therefore, it demonstrates only the newly added tin (Sn) oxide in detail here, it omits about the detail of the other point of view in a raw-material manufacture process and a formation process, a sintering process, and the annealing process that it performs as required.

**[0051]**

By Method II, it obtains the mixed oxide which contains the above-mentioned tin (Sn) oxide in the raw-material manufacture process.

However, in obtaining said mixed oxide, to everything but the base raw material of the

についての素原料および上記の群より選択された少なくとも1種の金属元素についての酸化物の素原料の他に、錫(Sn)についての酸化物、塩化物、無機酸塩、水酸化物等を前記錫(Sn)酸化物の素原料として用い、目的とする組成のターゲットT2が得られるようにこれらの素原料をそれぞれ所定量づつ使用する。方法 II において使用する各素原料の純度は、前述した方法Iにおけると同じ理由から99%以上であることが好ましく、より好ましくは99.9%以上、特に好ましくは99.99%以上である。

#### [0052]

原料調製工程、成形工程および焼結工程を経て得た酸化物焼結体の体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えている場合には、前述した方法Iにおけると同様に、アニーリング工程を行うことにより体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の酸化物焼結体を得ることができる。このアニーリング工程は、方法Iにおけると同様にして行うことができる。

#### [0053]

原料調製工程、成形工程および焼結工程を行うことにより、または、焼結工程まで行った後に必要に応じて上記のアニーリング工程を行うことにより、目的とする本

oxide about at least 1 type of metallic element chosen from the base raw material about an indium (In) oxide, and the above-mentioned group

It uses an oxide, a chloride, an inorganic acid salt, a hydroxide, etc. about a tin (Sn) as a base raw material of said tin (Sn) oxide, it each uses these base raw materials a predetermined amount every so that the target T2 of the target composition may be obtained.

Also in the method I mentioned above, since it is the same, as for the purity of each base raw material which it uses in Method II, it is desirable that it is 99 % or more, more preferably, it is 99.9 % or more, most preferably, it is 99.99 % or more.

#### [0052]

When the volume resistivity of the oxide sintered compact obtained passing through the raw-material manufacture process, the formation process, and the sintering process is over  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}).\text{cm}$ , in the method I mentioned above, a volume resistivity can obtain the oxide sintered compact of  $5 \times 10^{-2} (\text{Ohm}).\text{cm}$  or less by performing an annealing process similarly.

In Method I, it can perform this annealing process similarly.

#### [0053]

It can obtain the target T2 of this invention which it makes into the objective performing a raw-material manufacture process, a formation process, and a sintering process or by performing the above-mentioned annealing

発明のターゲットT2を得ることができる。このターゲットT2は、前述したターゲットT1と同様に体積抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることから、直流スパッタリング法によって製膜を行う際のターゲットとして用いた場合にも異常放電が誘発されたり割れが生じたりしにくいものである。また、当該ターゲットT2は、シート抵抗が $800 \Omega / \square$  ~  $10 \text{k} \Omega / \square$ の透明導電膜を直流スパッタリング法や高周波スパッタリング法等のスパッタリング法によって安定して製膜することが可能なターゲットである。

process as required, after going to a sintering process.

Since volume resistivities are  $5 \times 10^{-2} (\Omega) \cdot \text{cm}$  or less like the target T1 mentioned above, this target T2 is a thing which abnormal discharge is induced or a crack does not produce easily, also when it uses as a target at the time of performing filming by the direct\_flow sputtering method.

Moreover, said target T2 is a target at which sheet resistance can film-make the transparent electrically conductive film of  $800 (\Omega) / (\text{SQUARE})$  -  $10 \text{k} (\Omega) / (\text{SQUARE})$  with stability by the sputtering methods, such as the direct\_flow sputtering method and a high-frequency-sputtering method.

#### 【0054】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明する。

#### 【0054】

##### 【EXAMPLES】

Hereafter, it demonstrates the Example of this invention.

##### 【実施例1】

###### (1)原料の調製

表1に示すように、純度99.8%の酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )粉末(平均粒径 $1 \mu\text{m}$ )268gと純度99.5%の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末(平均粒径 $1 \mu\text{m}$ )32gとを素原料として用い、これらをエタノールおよびアルミナボールと共にポリイミド製ポットに入れ、遊星ボールミルで2時間混合した。得られた混合粉末を空気雰囲気中、 $1000^\circ\text{C}$ で5時間仮焼した後、得られた焼成

##### 【EXAMPLE 1】

###### (1) MANUFACTURE OF RAW MATERIAL

As shown in Table 1, it puts these into the pot made from a polyimide with ethanol and an alumina ball, using 268g (average particle diameter of 1 micrometer) of indium-oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) powders of 99.8% of purity, and 32g (average particle diameter of 1 micrometer) of titanium-oxide ( $\text{TiO}_2$ ) powders of 99.5% of purity as a base raw material, it mixed with the epicyclic ball mill for 2 hours.

After carrying out the calcination of the obtained mixed-powder at 1000 degrees C among air



物を再びエタノールおよびアルミナボールと共にポリイミド製ポットに入れ、遊星ボールミルで2時間粉碎した。上述のようにして得られた粉末に水とポリビニルアルコールを添加し、混合した後、スプレードライヤーで造粒して、インジウム酸化物とチタン酸化物とからなる平均粒径 $10\mu\text{m}$ の混合酸化物を得た。

**[0055]****(2) 成形**

上記の混合酸化物粉末を金型に入れ、金型プレス成形機により $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で予備成形を行った後、冷間静水圧プレス成型機で $4\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧密化して、直径4.1インチ、厚さ5.3mmの円板状を呈する成形物を得た。

**[0056]****(3) 焼結**

上記の成形物を焼結炉に入れ、空気雰囲気中 $1500^\circ\text{C}$ で4時間常圧焼結して、酸化物焼結体を得た。次に、この酸化物焼結体の表面研磨を行ってその大きさを直径4インチ、厚さ5mmとし、これによって目的とする酸化物焼結体からなるターゲット(相対密度95%;ターゲットT1の1つ)を得た。上記の

atmosphere for 5 hours, it puts the obtained baking products into the pot made from a polyimide with ethanol and an alumina ball again, the epicyclic ball mill pulverized for 2 hours.

It adds water and the polyvinyl alcohol to the powder obtained as mentioned above, after mixing, it granulates by a spray dryer, it obtained the mixed oxide with an average particle diameter of 10 micrometer which is made up of an indium oxide and a titanium oxide.

**[0055]****(2) FORMING**

It puts the above-mentioned mixed-oxide powder into a metallic mould, after a metallic-mould press-molding machine performs preforming by the pressure of  $100\text{kg}/\text{cm}^2$ , it carries out compression by the pressure of  $4\text{t}/\text{cm}^2$  by a cold isostatic press molding machine, it acquired the diameter of 4.1 inches, and the molding which presents the disk shape of thickness 5.3 mm.

**[0056]****(3) SINTERING**

It puts the above-mentioned molding into a sintering furnace, it carries out normal-pressure sintering at 1500 degrees C among air atmosphere for 4 hours, it obtained the oxide sintered compact.

Next, it performs a surface polishing of this oxide sintered compact, and let that size be the diameter of 4 inches, and thickness 5 mm, the target which is made up of an oxide sintered

ターゲットから20mm×40mm×5mmのテストピースを切り出し、その体積抵抗率を四端子法により測定した。また、このテストピースを用いて、セイコー電子工業(株)製のSPS-1500VRを用いたICP分析(誘導結合プラズマ発光分光分析)によりその組成分析を行い、この結果に基づいてインジウム(In)の原子比 $\text{In}/(\text{In}+\text{Ti})$ およびチタン(Ti)の原子比 $\text{Ti}/(\text{In}+\text{Ti})$ を求めた。これらの結果を表2に示す。

compact which it makes into the objective by this (relative-density 95%);

It obtained one of the targets T1.

It cuts out a 20 mm \* 40 mm \* 5 mm test piece from the above-mentioned target, it measured the volume resistivity by the four probe method. Moreover, it conducted that component analyses using this test piece by the ICP analysis (inductively-coupled-plasma emission spectral analysis) using SPS-1500VR made from a Seiko Instruments Inc., and required for atomic-ratio  $\text{In}/(\text{In}+\text{Ti})$  of an indium (In), and atomic-ratio  $\text{Ti}/(\text{In}+\text{Ti})$  of titanium (Ti) based on this result.

These results are shown in Table 2.

#### [0057]

##### (4)ターゲットの寿命試験

上記(1)～(3)と同様にして直径4インチ、厚さ5mmの円板状を呈する酸化物焼結体からなるターゲットを作製し、このターゲットを用いての直流マグネトロンスパッタリングをターゲット印加電力 $5\text{W}/\text{cm}^2$ の条件で連続100時間行い、この間における異常放電の誘発の有無およびターゲットの割れの有無を観察した。このとき、ターゲットのバックングプレートとしては銅製のものを用い、ボンディング材としてはインジウム金属を用いた。なお、異常放電の誘発の有無はチャンバーのビューポートから目視により観察した。また、ターゲットの割れの有無は、異常放電が誘発された場合にはその直後

#### [0057]

##### (4) LIFE TEST OF TARGET

It produces the target which is made up of a diameter of 4 inches, and an oxide sintered compact which presents the disk shape of thickness 5 mm like said (1)-(3), it performed direct flowing magnetron sputtering using this target on condition of target impression electric-power  $5\text{W}/\text{cm}^2$  for continuous 100 hours, and observed the existence of induction of the abnormal discharge in during this period, and the existence of the crack of a target.

At this time, it used the indium metal as a bonding material using the copper thing as a backing plate of a target.

In addition, it observed the existence of induction of abnormal discharge by visual-observation from the view port of a chamber.

Moreover, the existence of the crack of a target

にターゲットを目視検査し、異常放電が誘発されなかった場合には寿命試験後にターゲットを目視検査して、確認するものとした。これらの結果を表3に示す。

carries out the visual inspection of the target immediately after that, when abnormal discharge is induced, when abnormal discharge is not induced, it carries out the visual inspection of the target after a life test, it shall check.

These results are shown in Table 3.

#### 【0058】

##### (5)透明導電膜の製膜

上記(1)～(3)と同様にして直径4インチ、厚さ5mmの円板状を呈する酸化物焼結体からなるターゲット(ターゲットT1の1つ)を作製し、このターゲットを用いて下記条件の直流マグネトロンスパッタリングにより、5cm(縦)×5cm(横)×1mm(厚さ)の大きさの無アルカリガラス(コーニング社製の#7059)上に膜厚15nmの透明導電膜を製膜した。

#### 【0058】

##### (5) FILMING OF TRANSPARENT ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILM

It produces the target (one of the targets T1) which is made up of a diameter of 4 inches, and an oxide sintered compact which presents the disk shape of thickness 5 mm like said (1)-(3), it film-made the transparent electrically conductive film of 15 nm of film thickness by the direct\_flow magnetron sputtering of the following conditions using this target on the 5 cm (length) \* 5 cm (width) \* 1 mm (thickness) alkali free glass (Corning Incorporated 7059 [#]) of a size.

#### 【0059】

スパッタリング装置 : HS  
M552(島津製作所(株)製)

ターゲットサイズ : 直  
径4インチ、厚さ5mm

放電形式 :  
直流マグネatron

放電電流 :  
0.2A

バックグラウンド圧力 : 5×  
10<sup>-4</sup>Pa

導入ガス(雰囲気ガス): 97

#### 【0059】

Sputtering apparatus : HSM552 (made by  
Shimadzu Corp.)

Target size : The diameter of 4 inches,  
thickness 5 mm

Discharge form :  
Direct\_flow magnetron

Discharging current : 0.2A

Background pressure 5\*10<sup>-4</sup>Pa :

Introductory gas (atmosphere gas): 97-vol%  
Ar+3-vol% O<sub>2</sub> mixed gas

Gas flow rate : 10SCCM

vol%Ar+3vol%O<sub>2</sub> 混合ガス

ガス流量 : 1

0SCCM

プレスパッタ圧力 : 2 Pre sputter pressure  $2 \times 10^{-1}$  Pa :  
 $\times 10^{-1}$  Pa Pre sputter time : 5 minutes

プレスパッタ時間 : 5 Sputtering pressure  $2 \times 10^{-1}$  Pa :  
 分 Sputtering time : 10 seconds

スパッタリング圧力 :  $2 \times$   
 $10^{-1}$  Pa

スパッタリング時間 : 10  
 秒

基板温度 : Substrate temperature : room  
 室温 temperature

## 【0060】

上述の条件で得られた透明導電膜について、そのシート抵抗および比抵抗を求めた。これらの結果を表3に併記する。なお、透明導電膜の膜厚はスローン社製のDEKTAK3030を用いた触針法により測定し、そのシート抵抗は三菱油化社製のロレスタFPを用いた四端子法により測定し、その比抵抗はシート抵抗に膜厚を乗じることにより算出した。さらに、上記の透明導電膜について、大気中において130℃、400時間の条件の耐熱試験を行い、試験前のシート抵抗 $R_0$ に対する試験後のシート抵抗 $R$ の値 $R/R_0$ を求めた。この結果を表3に併記する。

## [0060]

It required for the sheet resistance and specific resistance about the transparent electrically conductive film obtained on condition of the above-mentioned.

It writes together these results to Table 3.

In addition, it measures the film thickness of a transparent electrically conductive film with the stylus method using DEKTAK3030 made from Sulon, it measures the sheet resistance by the four probe method using Loresta FP by Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., it computed the specific resistance by multiplying film thickness to sheet resistance.

Furthermore, about the above-mentioned transparent electrically conductive film, it performed the heat test of the conditions of for 400 hours at 130 degrees C into atmospheric air, and required value  $R/R_0$  of sheet resistance  $R$  after the test with respect to sheet

resistance  $R_0$  before a test.

It writes together this result to Table 3.

**【0061】****実施例2～実施例14**

素原料として表1に示すものを用いた以外は実施例1(1)～(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行って、実施例毎に目的とする酸化物焼結体からなるターゲット(ターゲットT1の1つ)を計2枚ずつ得た。◎これらのターゲットについて、実施例毎に2枚のターゲットうちの一方を用いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にして行い、他方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にして行い、更に、各透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2または表3に示す。

**【0062】****実施例15**

仮焼・粉碎処理とスプレードライヤーでの造粒処理をそれぞれ省いたこと以外は実施例1(1)～(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行って、目的とする酸化物焼結体からなるターゲット(ターゲットT1の1つ)を計2枚得た。これらのターゲットのうちの一方を用

**[0061]****Example 2- Example 14**

Except having used what is shown in Table 1 as a base raw material, it performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and obtained a total (one of the targets T1) of every two targets which are made up of an oxide sintered compact which it makes into the objective for every Example.

**DOUBLE-CIRCLE**

About these targets, it conducts a measurement and component analyses of the volume resistivity like Example 1 using one side of the targets of two sheets for every Example, it performs filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, furthermore, about each transparent electrically conductive film, it searched for the same item as having required in Example 1 like Example 1.

These results are shown in Table 2 or 3.

**[0062]****Example 15**

Except having each excluded a calcination and pulverization treatment, and the granulation in a spray dryer, it performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and obtained a total (one of the targets T1) of two targets which are made up of an oxide sintered compact which it makes into the objective.

いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にして行い、他方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にして行い、更に、透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2または表3に示す。

**【0063】****実施例16**

焼結温度を1200℃とした以外は実施例1(1)～(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行い、焼結後さらに真空焼結炉を用いて真空中950℃で2時間熱処理することによりアニーリングを行って、目的とする酸化物焼結体からなるターゲット(ターゲットT1の1つ)を計2枚得た。これらのターゲットのうちの一方を用いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にして行い、他方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にして行い、更に、透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2または表3に示す。

It conducted a measurement and component analyses of the volume resistivity like Example 1 using one side of these targets, performed filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, and searched for the same item as having required in Example 1 like Example 1 about the transparent electrically conductive film further. These results are shown in Table 2 or 3.

**[0063]****Example 16**

Except having made sintering temperature into 1200 degrees C, it performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and by heat-processing at 950 degrees C among a vacuum for 2 hours using a vacuum sintering furnace further after sintering, it performed the annealing and obtained a total (one of the targets T1) of two targets which are made up of an oxide sintered compact which it makes into the objective.

It conducted a measurement and component analyses of the volume resistivity like Example 1 using one side of these targets, performed filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, and searched for the same item as having required in Example 1 like Example 1 about the transparent electrically conductive film further. These results are shown in Table 2 or 3.

## 【0064】

## 実施例17

表1に示すように、純度99.8%の酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$ )250gと純度99.5%の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$ )20gと純度99.5%の酸化錫( $\text{SnO}_2$ )粉末(平均粒径 $1\mu\text{m}$ )30gとを素原料として用い、他は実施例1(1)~(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行って、目的とする酸化物焼結体からなるターゲット(ターゲットT2の1つ)を計2枚得た。これらのターゲットのうちの一方を用いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にしに行い、他方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にしに行い、更に、透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にし求めた。これらの結果を表2または表3に示す。

## 【0065】

## 比較例1

表1に示すように酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )粉末として純度が99.5%のものを、他は実施例1(1)~(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行って、酸化

## 【0064】

## Example 17

Be shown in Table 1, indium oxide of 99.8% of purity

( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) Powder

(Average particle diameter of 1 micrometer) 20g (average particle diameter of 1 micrometer) of titanium-oxide ( $\text{TiO}_2$ ) powders of 250g and 99.5% of purity, the tin-oxide ( $\text{SnO}_2$ ) powder of 99.5% of purity

(Average particle diameter of 1 micrometer) Using 30g as a base raw material, others performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and obtained a total (one of the targets T2) of two targets which are made up of an oxide sintered compact which it makes into the objective.

It conducted a measurement and component analyses of the volume resistivity like Example 1 using one side of these targets, performed filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, and searched for the same item as having required in Example 1 like Example 1 about the transparent electrically conductive film further.

These results are shown in Table 2 or 3.

## 【0065】

## Comparative Example 1

As shown in Table 1, using that whose purity is 99.5% as an indium-oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) powder, others performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and obtained a total of two targets which

物焼結体からなるターゲットを計2枚得た。これらのターゲットのうち的一方を用いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にして行ったところ、表2に示すように体積抵抗率が本発明の限定範囲外のものであった。体積抵抗率の測定結果および組成分析結果を表2に示す。また、他方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にして行い、透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表3に示す。

#### 【0066】

##### 比較例2

焼結温度を800℃とした以外は実施例1(1)～(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行って、酸化物焼結体からなるターゲットを計2枚得た。これらのターゲットのうち的一方を用いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にして行ったところ、上記のようにして得たターゲットはその相対密度が75%(表2参照)と低いことから、表2に示すように体積抵抗率が本発明の限定範囲外のものであった。体積抵抗率の測定結果および組成分析結果を表2に示す。また、他

are made up of an oxide sintered compact.

When a measurement and component analyses of the volume resistivity were conducted like Example 1 using one side of these targets, the volume resistivity was a thing besides the limited range of this invention as shown in Table 2.

The measurement\_result and component-analyses result of a volume resistivity are shown in Table 2.

Moreover, it performed filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, and searched for the same item as having required in Example 1 like Example 1 about the transparent electrically conductive film.

These results are shown in Table 3.

#### [0066]

##### Comparative Example 2

Except having made sintering temperature into 800 degrees C, it performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and obtained a total of two targets which are made up of an oxide sintered compact.

When a measurement and component analyses of the volume resistivity were conducted like Example 1 using one side of these targets, since the relative density was as low as 75% (refer to Table 2), the volume resistivity of the target obtained as mentioned above was a thing besides the limited range of this invention as shown in Table 2.

The measurement\_result and



方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にして行い、透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表3に示す。

component-analyses result of a volume resistivity are shown in Table 2.

Moreover, it performed filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, and searched for the same item as having required in Example 1 like Example 1 about the transparent electrically conductive film.

These results are shown in Table 3.

#### 【0067】

##### 比較例3

表1に示すように酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )粉末の使用量を298gとし、かつ、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末の使用量を2gとし、他は実施例1(1)～(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行って、酸化物焼結体からなるターゲットを計2枚得た。これらのターゲットのうちの一方を用いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にして行ったところ、表2に示すように、上記のようにして得たターゲットは体積抵抗率およびチタン(Ti)の原子比が共に本発明の限定範囲外のものであった。体積抵抗率の測定結果および組成分析結果を表2に示す。また、他方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にして行い、透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を实

#### 【0067】

##### Comparative Example 3

It sets the amount of the indium-oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) powder used to 298g as shown in Table 1, and it sets the amount of the titanium-oxide ( $\text{TiO}_2$ ) powder used to 2g, others performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and obtained a total of two targets which are made up of an oxide sintered compact.

When a measurement and component analyses of the volume resistivity were conducted like Example 1 using one side of these targets, as shown in Table 2, the atomic ratio of a volume resistivity and titanium (Ti) of both the targets obtained as mentioned above was a thing besides the limited range of this invention.

The measurement\_result and component-analyses result of a volume resistivity are shown in Table 2.

Moreover, it performed filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, and searched for the same item as having required in

施例1と同様にして求めた。これらの結果を表3に示す。

Example 1 like Example 1 about the transparent electrically conductive film.

These results are shown in Table 3.

#### [0068]

##### 比較例4

表1に示すように酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )粉末の使用量を191gとし、かつ、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末の使用量を109gとし、他は実施例1(1)～(3)と同様にして原料の調製、成形および焼結を行って、酸化物焼結体からなるターゲットを計2枚得た。これらのターゲットのうちの一方を用いてその体積抵抗率の測定および組成分析を実施例1と同様にして行ったところ、表2に示すように、上記のようにして得たターゲットはチタン(Ti)の原子比が本発明の限定範囲外のものであった。体積抵抗率の測定結果および組成分析結果を表2に示す。また、他方のターゲットを用いてその寿命試験および当該ターゲットを用いての透明導電膜の製膜を実施例1(4)または(5)と同様にして行い、透明導電膜については実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表3に示す。

#### [0068]

##### Comparative Example 4

It sets the amount of the indium-oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) powder used to 191g as shown in Table 1, and it sets the amount of the titanium-oxide ( $\text{TiO}_2$ ) powder used to 109g, others performed manufacture of a raw material, forming, and sintering like Example 1 (1)-(3), and obtained a total of two targets which are made up of an oxide sintered compact.

When a measurement and component analyses of the volume resistivity were conducted like Example 1 using one side of these targets, as shown in Table 2, the atomic ratio of titanium (Ti) of the target obtained as mentioned above was a thing besides the limited range of this invention.

The measurement\_result and component-analyses result of a volume resistivity are shown in Table 2.

Moreover, it performed filming of the transparent electrically conductive film using the life test and said target like Example 1 (4) or (5) using the target of another side, and searched for the same item as having required in Example 1 like Example 1 about the transparent electrically conductive film.

These results are shown in Table 3.

#### [0069]

##### [表1]

#### [0069]

##### [TABLE 1]

表 1

	炭 素 原 料						仮焼・ 粉 砕 処 理	造粒 処理	焼結温度 (℃)	アニーリング 温度 (℃)	
	酸化インジウム粉末		酸 化 錫 粉 末		金 属 元 素 の 酸 化 物 粉 末						
	使用量 (g)	純度 (%)	使用量 (g)	純度 (%)	種 類	使用量 (g)					純度 (%)
実施例1	268	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	32	99.5	有	有	1500	—
実施例2	225	99.8	—	—	IrO <sub>3</sub>	75	99.2	有	有	1500	—
実施例3	252	99.8	—	—	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	99.4	有	有	1500	—
実施例4	270	99.8	—	—	CrO <sub>3</sub>	30	99.3	有	有	1500	—
実施例5	259	99.8	—	—	ZrO <sub>2</sub>	41	99.5	有	有	1500	—
実施例6	229	99.8	—	—	HfO <sub>2</sub>	71	99.2	有	有	1500	—
実施例7	252	99.8	—	—	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	48	99.7	有	有	1500	—
実施例8	270	99.8	—	—	CoO	30	99.5	有	有	1500	—
実施例9	224	99.8	—	—	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76	99.4	有	有	1500	—
実施例10	265	99.8	—	—	MnO <sub>2</sub>	35	99.7	有	有	1500	—
実施例11	298	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	4	99.5	有	有	1500	—
実施例12	220	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	80	99.5	有	有	1500	—
実施例13	268	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	32	99.5	有	有	1200	—
実施例14	268	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	32	99.5	有	有	1600	—
実施例15	250	99.8	80	99.5	TiO <sub>2</sub>	20	99.5	有	有	1500	—
実施例16	268	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	32	99.5	無	無	1500	—
実施例17	268	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	32	99.5	有	有	800	850
比較例1	268	90.5	—	—	TiO <sub>2</sub>	32	99.5	有	有	1500	—
比較例2	268	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	32	99.5	有	有	800	—
比較例3	298	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	2	99.5	有	有	1500	—
比較例4	191	99.8	—	—	TiO <sub>2</sub>	109	99.5	有	有	1500	—

Table 1

(by column)

Example 1

Example 2

Example 3

Example 4

Example 5

Example 6

Example 7

Example 8

Example 9

Example 10

Example 11

Example 12

Example 13

Example 14

Example 15

Example 16

## Example 17

Comparative Example 1

Comparative Example 2

Comparative Example 3

Base raw material

Indium-oxide powder

The amount used (g)

Purity (%)

Tin-oxide powder

The amount used (g)

Purity (%)

The oxide powder of a metallic element

Kind

The amount used (g)

Purity (%)

A calcination and pulverization treatment

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Nothing

Present

Present

Present

Present

Present

Granulation

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Present

Nothing

Present

Present

Present

Present

Present

Sintering temperature (degree C)

Annealing temperature (degree C)

**【0070】**

**[0070]**

**【表2】**

**[TABLE 2]**

表 2

	组 成 (at%)	相对密度 (%)	体 积 抵 抗 率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
实施例1	In:Ti=83.0:17.0	96	$0.8 \times 10^{-2}$
实施例2	In:Ir=82.5:17.5	93	$2.3 \times 10^{-2}$
实施例3	In:Y=82.6:17.4	94	$3.3 \times 10^{-2}$
实施例4	In:Cr=82.9:17.1	93	$1.2 \times 10^{-2}$
实施例5	In:Zr=83.1:16.9	95	$0.9 \times 10^{-2}$
实施例6	In:Hf=82.3:17.7	94	$2.6 \times 10^{-2}$
实施例7	In:Ta=82.8:17.2	94	$2.3 \times 10^{-2}$
实施例8	In:Co=82.3:17.7	93	$1.3 \times 10^{-2}$
实施例9	In:Bi=82.5:17.5	95	$2.4 \times 10^{-2}$
实施例10	In:Mn=83.0:17.0	94	$2.8 \times 10^{-2}$
实施例11	In:Ti=97.6:2.4	96	$0.2 \times 10^{-2}$
实施例12	In:Ti=61.5:38.5	94	$3.9 \times 10^{-2}$
实施例13	In:Ti=82.2:17.8	88	$1.2 \times 10^{-2}$
实施例14	In:Ti=82.9:17.1	87	$0.5 \times 10^{-2}$
实施例15	In:Ti=83.0:17.0	92	$3.5 \times 10^{-2}$
实施例16	In:Ti=83.0:17.0	92	$3.9 \times 10^{-2}$
实施例17	In:Sn:Ti=80.0:8.8:11.2	95	$1.3 \times 10^{-2}$
比较例1	In:Ti=83.0:17.0	89	$20.0 \times 10^{-2}$
比较例2	In:Ti=83.0:17.0	75	$61.3 \times 10^{-2}$
比较例3	In:Ti=98.8:1.2	95	$7.3 \times 10^{-2}$
比较例4	In:Ti=50.2:49.8	93	$0.2 \times 10^{-2}$

Table 2

(by column)

Example 1

Example 2

Example 3

Example 4

Example 5

Example 6

Example 7

Example 8

Example 9

Example 10

Example 11

Example 12

Example 13

Example 14

Example 15

Example 16

Example 17

Comparative Example 1

Comparative Example 2

Comparative Example 3

Composition (at%)

Relative-density (%)

Volume resistivity (ohm-cm)

【0071】

【0071】

【表3】

【TABLE 3】

	タ ー ゲ ッ ト		透 明 導 電 膜			
	寿 命 試 験 結 果		シート抵抗 (k $\Omega$ /□)	膜 厚 (nm)	比 抵 抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	抵抗変化率 $R/R_0$
	異常放電の誘発	ターゲットの割れ				
実施例1	なし	なし	1.2	15	$1.8 \times 10^{-8}$	1.1
実施例2	なし	なし	3.5	20	$7.0 \times 10^{-8}$	1.2
実施例3	なし	なし	2.6	25	$6.5 \times 10^{-8}$	1.1
実施例4	なし	なし	5.2	18	$9.4 \times 10^{-8}$	1.2
実施例5	なし	なし	1.6	15	$2.4 \times 10^{-8}$	1.2
実施例6	なし	なし	6.3	13	$8.2 \times 10^{-8}$	1.2
実施例7	なし	なし	2.9	15	$4.4 \times 10^{-8}$	1.2
実施例8	なし	なし	4.6	16	$7.4 \times 10^{-8}$	1.2
実施例9	なし	なし	3.5	13	$4.6 \times 10^{-8}$	1.2
実施例10	なし	なし	8.2	14	$1.1 \times 10^{-7}$	1.1
実施例11	なし	なし	0.8	13	$1.0 \times 10^{-8}$	1.1
実施例12	なし	なし	5.7	15	$8.6 \times 10^{-8}$	1.2
実施例13	なし	なし	2.6	16	$4.2 \times 10^{-8}$	1.2
実施例14	なし	なし	0.8	21	$1.7 \times 10^{-8}$	1.1
実施例15	なし	なし	3.5	16	$5.6 \times 10^{-8}$	1.3
実施例16	なし	なし	3.8	12	$4.5 \times 10^{-8}$	1.3
実施例17	なし	なし	3.3	22	$7.3 \times 10^{-8}$	1.2
比較例1	18時間後に有り	18時間後に有り	3.5	12	$4.2 \times 10^{-8}$	1.3
比較例2	DC放電不能	DC放電不能	—	—	—	—
比較例3	50時間後に有り	50時間後に有り	5.5	17	$9.3 \times 10^{-8}$	1.2
比較例4	なし	なし	1.5	4	$0.6 \times 10^{-8}$	5.4

Table 3

(by column)

Example 1

Example 2

Example 3

Example 4

Example 5

Example 6

Example 7

Example 8

Example 9

Example 10

Example 11

Example 12

Example 13

Example 14

Example 15

Example 16

Example 17

Comparative Example 1

Comparative Example 2

Comparative Example 3

Target

The life-test effect

Induction of abnormal discharge

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing



Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

It is in 18 hours.

DC discharge impossibility

It is in 50 hours.

Nothing

The crack of a target

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

Nothing

It is in 18 hours.

DC discharge impossibility

It is in 50 hours.

Nothing

Transparent electrically conductive film

Sheet resistance (Kohm/ $\square$ )

Film thickness (nm)

Specific resistance (ohm-cm)

Resistance variation-rate R / R0

## 【0072】

表3に示したように、実施例1～実施例17で作製した各ターゲットは、直流マグネトロンスパッタリングによって透明導電膜を製膜するためのターゲットとして用いた場合でも、異常放電の誘発やターゲットの割れを起こしにくいものである。これは、各ターゲットの体積抵抗率が $0.8 \times 10^{-2} \sim 3.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い(表2参照)からである。

## 【0073】

また、実施例1～実施例17で製膜した各透明導電膜は、表3に示したように比抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \sim 9.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と高く、そのシート抵抗も $0.8 \text{ k}\Omega / \square \sim 8.2 \text{ k}\Omega / \square$ と高い。このような電気的特性を有する実施例1～実施例17の各透明導電膜は、抵抗変化率 $R/R_0$ が1.1～1.3と低い(表3参照)ことと相俟って、入力精度が向上したアナログ式のタッチパネルを得るための透明電極膜またはその材料等として好適なものである。

## 【0074】

一方、表3に示したように、比較例1および比較例3で作製した各ターゲットは、直流マグネトロンスパ

## 【0072】

As shown in Table 3, even when the target of each target produced in Example 1- Example 17 is carried out for film-making a transparent electrically conductive film and it uses by direct\_flow magnetron sputtering, it is the thing which can cause neither induction of abnormal discharge, nor the crack of a target easily.

This is from the volume resistivity of each target being as low as  $0.8 \times 10^{-2} \sim 3.9 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  (referring to Table 2).

## 【0073】

Moreover, each transparent electrically conductive film film-made in Example 1- Example 17 has a specific resistance as high as  $1.0 \times 10^{-3} \sim 9.4 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$ , as shown in Table 3, and the sheet resistance is also as high as  $0.8 \text{ k}(\Omega) / (\text{SQUARE}) \sim 8.2 \text{ k}(\Omega) / (\text{SQUARE})$ .

Each transparent electrically conductive film of Example 1- Example 17 which has such an electrical property is suitable as the transparent-electrode film for obtaining the analog-type touch panel which combined with resistance variation-rate  $R/R_0$  1.1-1.3 and a low (refer to Table 3) thing, and input accuracy improved, or its material.

## 【0074】

On the other hand, as shown in Table 3, when it uses as a target for direct\_flow magnetron sputtering, after performing a sputtering for

ッタリング用のターゲットとして用いた場合には連続18時間または50時間スパッタリングを行った後に異常放電の誘発およびターゲットの割れが起こり、長時間の製膜には耐えられない。したがって、これらのターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタリングによって透明導電膜を製膜する場合には、ターゲットを頻繁に交換する必要が生じ、生産上、非効率的である。

**[0075]**

比較例1および比較例3で作製した各ターゲットを用いた直流マグネトロンスパッタリングにおいて異常放電の誘発およびターゲットの割れが起こるのは、これらのターゲットの体積抵抗率が $20.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ または $7.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と高いことに起因している。そして、比較例1で作製したターゲットの体積抵抗率が $20.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と高いのは、素原料として用いた酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )粉末の純度が90.5%と低いことに起因しているものと推察され、比較例3で作製したターゲットの体積抵抗率が $7.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と高いのは、チタン(Ti)の原子比が1.2 at%と低かったことに起因しているものと推察される。

**[0076]**

また、比較例2で作製したターゲ

continuous 18 hours or, and 50 hours, induction of abnormal discharge and the crack of a target happen, and it cannot bear each target produced in Comparative Example 1 and Comparative Example 3 at prolonged filming.

Therefore, when film-making a transparent electrically conductive film by the direct\_flowng magnetron sputtering using these targets, it will be necessary to exchange targets frequently and is inefficient on production.

**[0075]**

That induction of abnormal discharge and the crack of a target happen in the direct\_flowng magnetron sputtering using each target produced in Comparative Example 1 and Comparative Example 3 originates in the volume resistivity of these targets being as high as  $20.0 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$ , or  $7.3 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$ . And the thing with a as high volume resistivity of the target produced in Comparative Example 1 as  $20.0 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  is imagined to be a thing resulting from the purity of the indium-oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) powder used as a base raw material being as low as 90.5%, the thing with a as high volume resistivity of the target produced in Comparative Example 3 as  $7.3 \times 10^{-2} (\text{Ohm}) \cdot \text{cm}$  is imagined to be that to which the atomic ratio of titanium (Ti) originates in 1.2 being at% and it having been low.

**[0076]**

Moreover, the volume resistivity was as

ットは体積抵抗率が $61.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と極めて高く、DC放電そのものが起こらなかった。比較例2で作製したターゲットの体積抵抗率が $61.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と高いのは、焼結温度が $800^\circ\text{C}$ と低かったことからその相対密度が75%という低い値にとどまったことに起因しているものと推察される。

#### 【0077】

比較例4で作製したターゲットは体積抵抗率が $0.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ と低く、直流マグネトロンスパッタリングのターゲットとして用いた場合でも異常放電の誘発およびターゲットの割れが起こりにくいものであるが、このターゲットを用いたときに得られる透明導電膜の比抵抗は $0.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い。したがって、シート抵抗が $800 \Omega / \square$ 以上の透明導電膜を得るためにはその膜厚を8nm以下にする必要があり、このように薄い膜は島状構造の域を脱しないため、実用的でない。また、表3に示した抵抗変化率 $R/R_0$ の値から明らかのように、当該透明導電膜は耐熱性の低い膜であり、この点からも実用的でない。

#### 【0078】

extremely high as  $61.3 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$ , and, as for the target produced in Comparative Example 2, the DC discharge itself did not take place. Since sintering temperature was as low as  $800^\circ\text{C}$ , the thing with a as high volume resistivity of the target produced in Comparative Example 2 as  $61.3 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$  is imagined to be a thing resulting from the relative density having remained in the low value of 75%.

#### 【0077】

The target produced in Comparative Example 4 has a volume resistivity as low as  $0.2 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})$ , and even when it uses as a target of direct\_flow magnetron sputtering, it is a thing with which induction of abnormal discharge and the crack of a target do not happen easily.

However, the specific resistance of the transparent electrically conductive film obtained when this target is used is as low as  $0.6 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})$ .

Therefore, in order for sheet resistance to obtain the transparent electrically conductive film more than  $800 (\Omega / \text{SQUARE})$ , it is necessary to set the film thickness to 8 nm or less.

Thus, a thin film is not practical in order not to escape from the region of the insular structure. Moreover, said transparent electrically conductive film is a heat-resistant low film clearly from the value of resistance variation-rate  $R/R_0$  shown in Table 3.

It is not practical from this point of view.

#### 【0078】

**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明によればシート抵抗が概ね $800\ \Omega/\square$ ～ $10k\ \Omega/\square$ と高い透明導電膜を生産上有利な直流スパッタリング法によって安定して製膜することが可能になる。

**[ADVANTAGE OF THE INVENTION]**

As explained above, according to this invention, it enables sheet resistance to film-make  $800\ (\Omega)/(\text{SQUARE})$ - $10k(\Omega)/(\text{SQUARE})$  and a high transparent electrically conductive film with stability by the advantageous direct\_flowng sputtering method on production in general.

## THOMSON SCIENTIFIC TERMS AND CONDITIONS

*Thomson Scientific Ltd shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Thomson Scientific translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Thomson Scientific Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website:

["www.THOMSONDERWENT.COM"](http://www.THOMSONDERWENT.COM) (English)

["www.thomsonscientific.jp"](http://www.thomsonscientific.jp) (Japanese)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**